

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel JACQUET

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la réactivité du graphite vis à vis du gaz carbonique et de l'air

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Sur la préparation et les applications des composés organo-aluminiques

Soutenues le 26 Septembre 1959 devant la Commission d'Examen

M. R. CORNUBERT

Président

MM. M. GUERIN

J. AUBRY

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel JACQUET

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la réactivité du graphite vis à vis du gaz carbonique et de l'air

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Sur la préparation et les applications des composés organo-aluminiques

Soutenues le 26 Septembre 1959 devant la Commission d'Examen

M. R. CORNUBERT	Président
MM. M. GUERIN	} Examineurs
J. AUBRY	

718/63

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, LETORT, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, OLMER DODE, GAUTHIER.

Maitres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs

MM. CORNUBERT	Chimie organique	MM. GUILLIEN	Electronique
CHEVALLIER	Physique	GIBERT	Chimie phys. et électrochimie
URION	Chimie biologique	HERVE	Calcul diff. et intégral
DELSARTE	Analyse supérieure	LEGRAS	Mécanique Rationnelle
REMY	Zoologie	DAVID	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	BOLFA	Minéralogie
GUERIN	Chimie industrielle	NICLAUSE	Chimie
VEILLET	Biologie animale	FAIVRE	Physique appliquée
ECHEVIN	Botanique	AUBRY	Chimie minérale
WAHL	Chimie org. industr.	COMOLET	Mécanique Physique
BARRIOL	Chimie théorique	DUVAL	Génie chimique
BIZETTE	Physique	COPPENS	Radiogéologie

Maitres de conférences

MM. WERNER	Botanique	MM. HILLY	Géologie de la Lorraine
FRUHLING	Radiotechnique	MALAPRADE	Chimie
GAYET	Physiologie	REGNIER	Chimie minérale
MANGENOT	Phytopathologie	LE GOFF	Génie chimique
LIONS	M. M. P.	KERN	Minéralogie
GARNIER	Agronomie	WEPPE	Minéralogie appliquée
BRUHAT	Maths. générales	LERMUSIAUX	Physique de l'Etat métallique
SADRAN	Géochimie	BERNARD	Géologie
CHAPON	Chimie biologique	ARAGNOL	M. P. C.
HADNI	Physique	BONVALET	Mécanique appliquée
Mme ROIZEN	Physique	BASTICK	Chimie
		RENARD	Physique Théorique et nucléaire.

Secrétaire : M. LAPOINTE



A mon maître

Monsieur H. GUERIN

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux

A mes parents

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A ma femme

A mon fils

AVANT - PROPOS

Le sujet de ce travail nous a été proposé par M. le Professeur Guérin sur la demande du Commissariat à l'Energie Atomique. Ces recherches ont été effectuées entièrement dans son laboratoire.

Nous tenons à exprimer à notre Maître notre gratitude la plus sincère et la plus profonde pour l'intérêt qu'il nous a manifesté et les conseils qu'il nous a prodigués tant pendant des années d'Ecole que pendant notre séjour dans son laboratoire.

Nous remercions bien vivement M. le Doyen Cornubert, correspondant de l'Institut, et M. le Professeur Aubry qui ont accepté de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont également en la personne de M. Héring du Commissariat à l'Energie Atomique dont l'aide matérielle nous a permis d'effectuer ce travail.

Nous pensons enfin à tous nos camarades de laboratoire qui ont contribué grandement par leurs services et leur présence sympathique à nous rendre agréables ces années de laboratoire. Nous remercions notamment Mme Bastick et M. Moutach qui nous ont plus spécialement mis au courant de certaines techniques de laboratoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0040

INTRODUCTION

Le problème de l'oxydation du graphite par l'oxygène, par le gaz carbonique ou par la vapeur d'eau est d'importance considérable, mais il soulève de grandes difficultés comme le prouve le nombre impressionnant de travaux qui lui ont été consacrés.

Citons entre autres les nombreuses publications de : Gulbransen et Andrew (1952), de Walker, Foresti et Wright (1953), de Strickland-Constable (1950) et à Nancy même de Letort et de ses collaborateurs : Duval (1954), Magrone, Serpinet (1956), Boulangier (1957), Bonnetain (1958), etc.

Ces auteurs se sont principalement attachés à la mesure des vitesses à des températures relativement élevées ou moyennes (au-dessus de 450°C pour l'oxydation par l'air, au-dessus de 900°C pour l'oxydation par CO₂). Nous nous sommes proposé par contre un but sensiblement différent, en abordant l'étude de ce que l'on pourrait appeler les seuils de réaction ou, pour être plus précis, des vitesses de réaction des graphites d'origines différentes aux basses températures où ils commencent à réagir.

En effet, les échantillons de graphite étudiés sont destinés à être utilisés comme modérateur dans les piles atomiques ; on sait que le graphite possède vis-à-vis des neutrons un assez bon pouvoir de ralentissement ; ses propriétés mécaniques sont intéressantes ; son usinage est aisé, il résiste assez bien aux chocs thermiques ; son défaut le plus grave est précisément son oxydabilité par l'air, le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

Le graphite nucléaire, c'est-à-dire utilisé comme ralentisseur dans les piles, se différencie des autres graphites artificiels par certaines caractéristiques : il doit avoir une densité apparente élevée et être exempt de certaines impuretés, en particulier de bore ; à cet effet, il subit au moment de la graphitisation un traitement par un composé fluoré qui élimine celles-ci sous forme d'halogénures volatils (Odening (1957), Cornuault (1957)).

Nos expériences ont porté sur 10 qualités de graphite dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau I

n° du graphite	Désignation du coke	Densité apparente	Cendres ppm
6956	A	1,62	100
8194	A	1,60	200
8184	A	1,74	100
8196	Lo	1,56	360
8188	Lo	1,69	300
454 SI 4C	SK	1,55	340
8200	A	1,69	100
8202	A	1,70	100
10209	Lo	1,75	300
10211	Lo	1,70	200

Les analyses de cendres de ces coques opérées au Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.A.) ont donné les résultats suivants (en ppm) :

	Ca	Fe	Mo	Ti	V	Dy
Coke A	70	30	13	8	20	0,009
Coke Lo	85	50	28	12	50	0,02

ou pour les graphites :

Tableau I bis

	Ca	Na	Fe	Ti	V	Mo
6956	50	8	6	1	5	5
8194	58	16	17	6	47	13
8184	67	17	12	4	49	29
8196	45	20	19	9	45	15
8188	90	23	40	1	110	91
454 SI 4 C	50	13	15	4,5	53	32
8200	52	17	10	1	12	13
8202	55	22	8	7	12	10
10209	45	27	15	14	64	33
10211	38	25	25	9	30	7,5

Après des essais de sondage opérés à la thermobalance afin de déterminer approximativement les températures auxquelles les divers échantillons de graphite commençaient à réagir, nous avons précisé ces températures à l'aide d'un appareil fermé, à circulation de gaz, de façon à évaluer ce que nous avons appelé les vitesses initiales, c'est-à-dire les vitesses mesurées sur des échantillons vierges au cours d'essais opérés jusqu'à une faible usure de ceux-ci.

Ayant constaté que les divers échantillons se comportaient différemment, nous avons alors tenté d'expliquer ces différences par une étude comparable à celles poursuivies par le Professeur Guérin et ses élèves sur les cokes, c'est-à-dire en étudiant la variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'usure de l'échantillon lors de l'oxydation par l'anhydride carbonique ou la vapeur d'eau, à différentes températures, puis l'évolution de la structure des graphites par la mesure de leur surface et par la détermination de leur porosité.

Ne perdant pas de vue l'objet de nos recherches, nous avons alors opéré à une température aussi basse que possible, compatible toutefois avec la réalisation de l'usure en un temps qui ne soit pas trop long.

Etant donné nos connaissances sur l'effet catalytique des impuretés sur le phénomène de réactivité, nous avons été amené à nous préoccuper de la contamination éventuelle de nos échantillons de graphite pur lors des manipulations nécessaires à leur préparation et à leur étude.

Nous avons notamment réussi à mettre en évidence cette action, en soumettant les échantillons étudiés à de nouveaux traitements thermiques purificateurs.

On aurait pu également se préoccuper des très faibles doses d'impuretés pouvant rester dans les gaz (vapeur d'eau en particulier) après les purifications normales auxquelles nous les avons soumis. Nous n'avons pas cru devoir retenir cette cause d'amélioration dans ce travail dont la préoccupation essentielle restait l'étude des graphites soumis à des gaz purifiés par des méthodes également normales et non pas par des méthodes uniquement applicables dans des essais très particuliers.

Le présent travail comprendra donc quatre parties :

- a) essais de détermination de seuil à la thermobalance
- b) essais de détermination de seuil en appareil fermé
- c) essais d'oxydation par l'anhydride carbonique et l'air
- d) évolution des aires BET et des répartitions de pores.

PREMIÈRE PARTIE

ESSAIS A LA THERMOBALANCE

INTRODUCTION

Nous avons utilisé pour cette série d'essais une thermobalance Chévenard de construction Adamel dont le principe est connu. Signalons seulement que le modèle utilisé était à enregistrement photographique et qu'à la sensibilité à laquelle nous travaillions, une variation de masse de 50 mg correspondait à une variation d'ordonnée de 130 mm environ. Enfin, la tige de silice supportant la nacelle contenant l'échantillon était placée à l'intérieur d'une gaine cylindrique en silice fermée à la partie supérieure. Cette thermobalance a d'ailleurs été utilisée dans des conditions analogues pour des essais sur les cokes au laboratoire de M. le Professeur Guérin.

L'échantillon d'un poids de 1,5 g était placé dans une nacelle de toile de platine.

Le graphite était broyé et la granulométrie utilisée était comprise entre les tamis des modules 28 et 31 AFNOR.

Pour préparer les échantillons - tout en évitant la contamination par la transpiration ou par les métaux en contact avec le graphite - les précautions suivantes ont été prises :

a) des petits cubes de graphite d'environ 2 cm d'arête ont été sciés dans le bloc de graphite.

b) pour éliminer les impuretés présentes sur les faces nous avons gratté à l'aide de l'arête tranchante d'un cristal de carborundum, sur chacune des faces environ 1/2 mm de graphite. La contamination par les doigts a été évitée en maintenant le cube de graphite sur les faces non râclées par du papier cellophane analogue à celui dans lequel les échantillons nous ont été envoyés : par conséquent, jamais les faces n'ont été en contact avec les doigts.

c) le cube introduit dans un mortier en carbure de tungstène a été broyé par un pilon du même matériau. Après broyage, le graphite a été tamisé, l'échantillon utilisé étant constitué par la fraction passant entre les tamis.

Notons que pour éviter la contamination les tamis étaient réalisés en toile de nylon.

Les essais réalisés à la thermobalance sont de deux sortes :

a) des essais de seuil, uniquement sur le graphite 6956 successivement dans l'air et le gaz carbonique.

b) des essais d'usure rapide dans le gaz carbonique à une température de 1000° successivement conduit sur les graphites 6956 et 8196.

CHAPITRE I

ESSAIS DE DÉTERMINATION DES SEUILS DE RÉACTION AVEC L'AIR

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Elles ont été choisies à peu près identiques à celles adoptées pour les essais comparables opérés au laboratoire de M. Guérin sur les cokes : Marthe Bastick 1957.

Le poids du graphite a été fixé pour tous les essais à la thermobalance à 1500 mg., le débit de gaz à 300 ml.mn⁻¹. Marthe Bastick a en effet montré dans le premier mémoire cité plus haut l'influence du débit sur la vitesse de réaction et il importe de se placer dans les mêmes conditions de débit pour réaliser des essais comparatifs.

Cette influence du débit peut s'expliquer de la façon suivante : dans le cas de réactions rapides, la vitesse de réaction peut être limitée par la diffusion des gaz réagissant et des produits de la réaction. Ce phénomène de diffusion a en réalité un double aspect.

a) diffusion du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone formés au sein de l'air dans le tube laboratoire ; l'on conçoit que si le débit est très lent et la réaction très rapide, tout l'oxygène sera consommé presque instantanément et l'on observera une perte de poids absolue proportionnelle au temps de l'essai. Si l'on définit la vitesse de réaction à un instant donné comme le pourcentage du poids de l'échantillon gazéifié par heure à cet instant, les vitesses maxima que nous avons mesurées à la thermobalance au cours des essais de détermination de seuil sont de l'ordre de 0,2 % h⁻¹ ; l'échantillon étant de 1,5 g il disparaît 3 mg de carbone à l'heure ce qui correspond à un volume de CO ou de CO₂ de $\frac{22,4 \times 3 \text{ cm}^3}{12} = 5,56 \text{ ml.h}^{-1}$ soit une teneur de $\frac{5,56 \times 100 \%}{18000} = 0,031 \%$.

b) diffusion à l'intérieur des pores du graphite qui se traduit par le fait qu'il existe deux régimes : un régime lent dans lequel toute la surface interne des pores participerait intégralement à la réaction, et un régime rapide où seule l'entrée des pores participerait à la réaction. Le Goff et Serpinet au laboratoire de M. le Professeur Letort ont montré, reprenant les travaux de Thiele et Wheeler, qu'il existait, pour une granulométrie déterminée, une température de transition entre ces deux régimes. D'après cette théorie toutes nos expériences seraient effectuées en régime lent qui est un régime de basse température et de granulométrie fine. Même nos essais effectués sur des couronnes cylindriques de graphite (figure 6 bis) le sont en régime lent ; en effet, nous constaterons que pour une usure de 40 % par exemple, les blocs conservent leurs formes géométriques, mais deviennent plus friables et moins denses, ce qui prouve que la surface interne du cylindre a bien participé à la réaction. Au contraire, en régime rapide, on aurait une usure différente, le bloc s'amincissant tandis qu'il subsisterait un noyau dur.

II - ESSAIS PROPREMENT DITS

Un premier essai a été opéré en températures croissantes de façon à déceler approximativement la température à laquelle le début d'attaque devient sensible.

Sur le graphite 6956 un premier essai réalisé avec une montée en température de 150° h⁻¹ nous a montré un fléchissement dans la courbe des pertes de poids en fonction du temps pour une température de l'ordre de 460°-470°.

Des essais à température constante ont alors été opérés pour déceler la vitesse initiale de réaction en fonction de la température. Nous précisons qu'il s'agit bien de *vitesse initiale*, l'usure totale de l'échantillon atteignant à peine 1 % en fin d'expérience et restant pratiquement constante pendant toute la durée de l'essai.

Dans tout l'exposé de notre travail, les vitesses seront exprimées en % de carbone consommé par heure par rapport à la masse présente à un instant donné. C'est ce que l'on appelle vitesse spécifique de gazéification.

Nous avons trouvé :

450°	0,012 %
500°	0,042 %
525°	0,063 %
550°	0,175 %

L'énergie d'activation globale, calculée entre 450° et 500° a donné 32 cal.mole⁻¹, et entre 500° et 550°: 36 cal.mole⁻¹ en bon accord avec celles citées par Gulbransen 36,7 cal.mole⁻¹ autour de 500°.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SEUIL D'OXYDATION PAR CO₂

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

La réaction du graphite avec CO₂ est en principe plus simple à étudier que la réaction d'oxydation par l'air puisqu'ici nous n'avons qu'un seul produit de la réaction : l'oxyde de carbone. Mais pratiquement, les essais sont plus délicats surtout à la thermobalance puisqu'il s'agit de déceler une très faible combustion par CO₂ à des températures où de faibles traces d'oxygène réagissent très rapidement sur le graphite.

Il nous était donc indispensable de purifier le gaz carbonique des traces d'oxygène que le gaz des bouteilles peut contenir. S'il existe de nombreuses méthodes pour éliminer des gaz les traces d'oxygène, peu toutefois sont applicables au gaz carbonique. Nous avons retenu le passage de ce gaz sur une colonne de cuivre en vermicelle chauffé à 500°.

Nous avons étudié l'efficacité de cette colonne en y faisant passer de l'azote que l'on dirigeait ensuite dans la gaine de la thermobalance contenant un échantillon de graphite avec un débit de 300 ml.mn⁻¹.

Au cours de deux essais, nous avons trouvé à 1000° une perte de poids de 0,035 %. h⁻¹ et de 0,034 %. h⁻¹ ce qui était précisément de l'ordre des vitesses que nous voulions mesurer. Cette oxydation pouvait provenir de 2 causes :

a) présence de traces d'oxygène non éliminées par le passage sur le cuivre

b) oxygène provenant de l'air ambiant pénétrant dans la gaine par sa partie inférieure ouverte pour l'écoulement du gaz.

L'augmentation du débit d'azote à 720 ml.mn⁻¹ a réduit la perte de poids à 1000° à 0,017 %. h⁻¹, et à 800° à 0,005 %, montrant la validité de la supposition b).

Utilisant alors CO₂ à 720 ml.mn⁻¹, nous avons trouvé à 800° une perte de 0,047 %. h⁻¹.

Ces essais que nous n'avons pas poursuivis plus loin à cause de leur imprécision nous ont montré toutefois que le graphite s'oxyde sensiblement à la même vitesse avec l'air à 500° ou avec le CO₂ à 800° ; cette différence de 300° exige une parfaite étanchéité des appareils pour les mesures de seuil de carboxyréactivité.

CHAPITRE III

OXYDATION RAPIDE PAR CO_2 DES GRAPHITES 6956 ET 8196

Ces essais de réaction rapide du graphite avec CO_2 ont eu un triple but :

a) poursuivre l'usure du graphite jusqu'à un stade assez avancé sans que les essais durent un temps excessif.

b) vérifier la reproductibilité des essais sur un échantillon facile à homogénéiser (grains 28-31 AFNOR).

c) obtenir une quantité suffisante de grains usés à un degré identique pour pouvoir en déterminer facilement l'aire BET et la structure poreuse.

Ces essais ont été conduits dans les conditions suivantes :

1) quantité de graphite identique à celle des essais de seuil, soit 1,5 g.

2) température d'essai 1000° , à laquelle la réaction avec CO_2 est assez rapide pour que la perte de poids causée par des traces éventuelles d'oxygène non éliminées soit négligeable devant celle de la réaction avec CO_2 mais suffisamment lente pour que l'on puisse avec une bonne précision déterminer le moment où il faut arrêter l'essai pour avoir un degré d'avancement donné.

3) graphites étudiés. Nous avons choisi les graphites 6956 et 8196, l'ensemble des essais ayant montré qu'ils étaient, le 8196 le plus réactif et le 6956 le moins réactif.

Un premier essai opéré sur le graphite 6956 a été poursuivi jusqu'à une usure de 73 % environ (152 heures environ).

La courbe de combustion (perte de poids en fonction du temps) est représentée sur la figure 1. Elle nous est donnée directement par l'enregistrement photographique : $\Delta p = f(t)$

La courbe 2 représente la variation de la vitesse spécifique $R = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{p}$, c'est-à-dire la vitesse rapportée à la masse d'échantillon présent en fonction de l'usure de l'échantillon.

Elle est obtenue à partir de la précédente de la façon suivante : on partage la durée de l'essai en un certain nombre d'intervalles égaux : à chacune des limites d'intervalles correspond une certaine usure : la vitesse instantanée en ce point est prise égale à la vitesse moyenne dans les intervalles qui précèdent et qui suivent. Il est évident que la précision est théoriquement d'autant meilleure que les intervalles sont plus serrés et la vitesse de réaction plus faible. Pratiquement, si l'on resserre trop les intervalles, l'erreur relative sur la perte de poids mesurée sur l'enregistrement devient très importante.

Voici quelques valeurs qui complètent la courbe, la vitesse étant exprimée en % de poids présent disparu par heure.

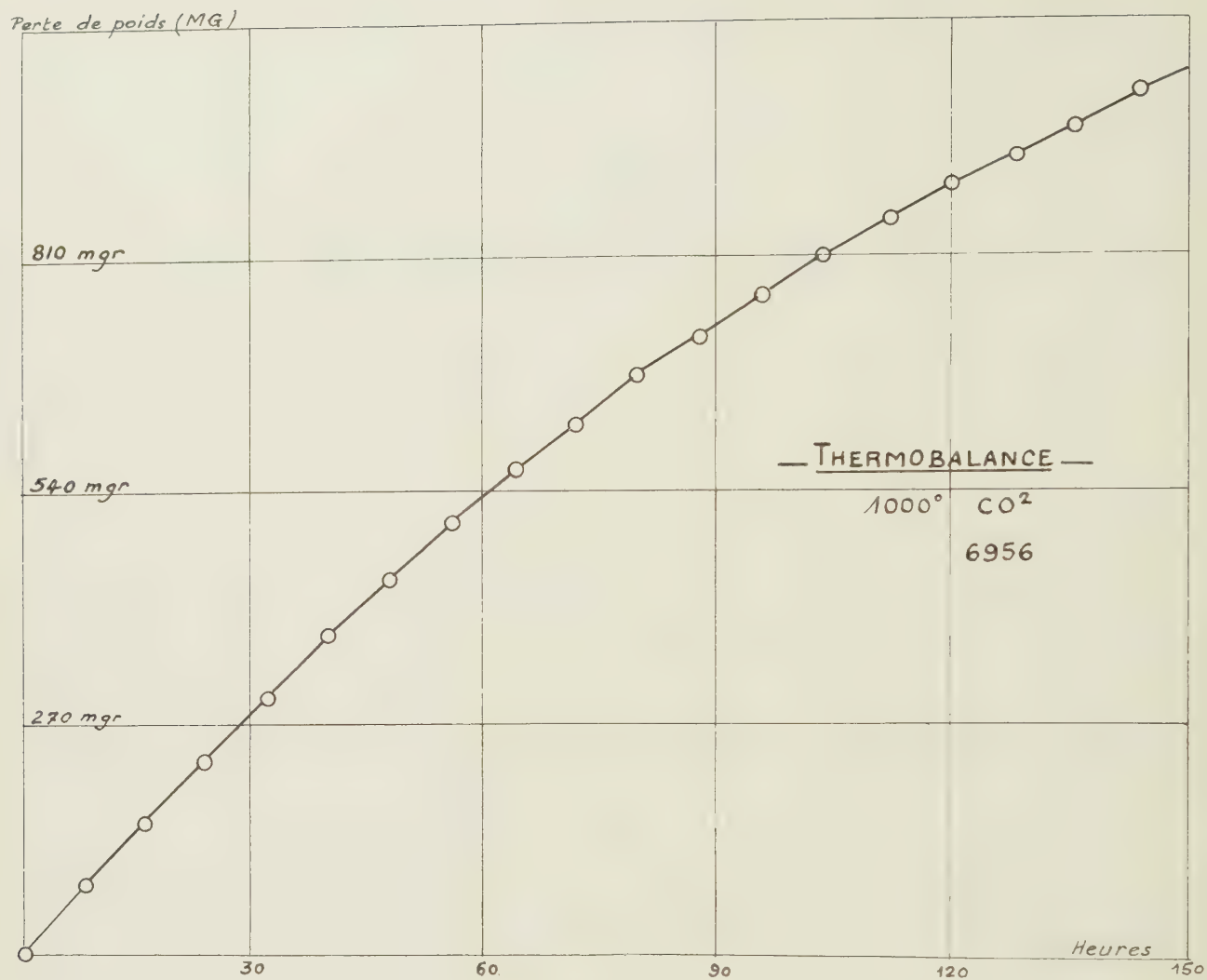


Fig. 1

Tableau II

Temps (heure)	Usure	Vitesse en % h ⁻¹
8	5,26	0,68
16	10,26	0,70
24	15,3	0,73
48	29,3	0,765
72	41,1	0,77
96	51	0,78
120	59,2	0,74
136	66,4	0,85

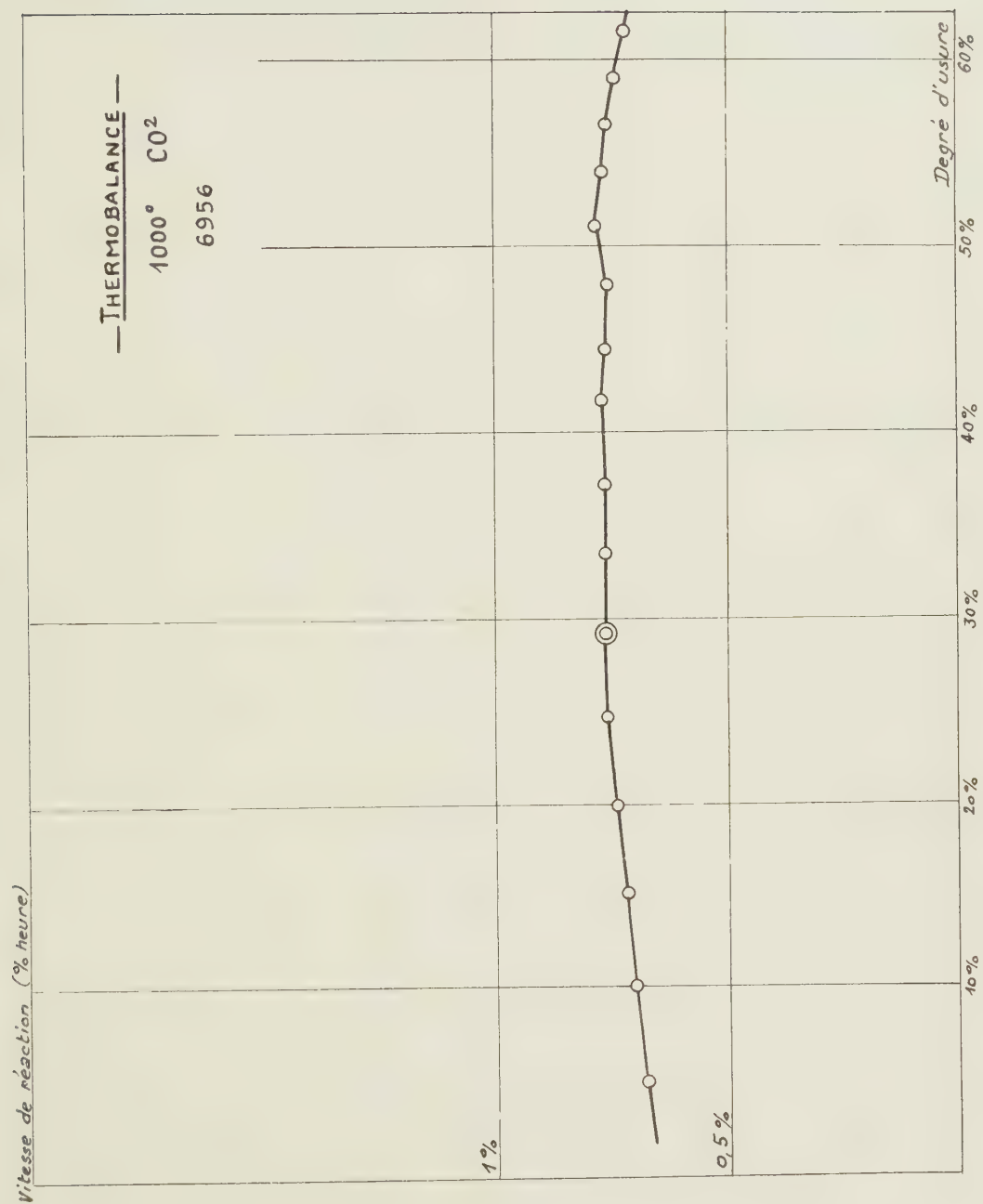


Fig. 2

On constate que sauf peut-être pour le début de la réaction (<5 % d'usure) la vitesse varie peu au cours de l'usure, ce qui distingue les graphites des cokes pour lesquels la vitesse varie considérablement entre 5 et 20 % d'usure (augmentation) ainsi qu'entre 40 et 60 % (diminution).

Le graphite 8196 a été usé jusqu'à 86 %. La courbe brute de combustion est représentée sur la figure 3. La comparaison des 2 courbes montre la différence de vitesse de combustion de ces 2 graphites. Nous avons tracé dans les mêmes conditions que pour le graphite 6956 le diagramme donnant la vitesse de gazéification en fonction de l'usure (figure 4). On observe ici une augmentation lente mais cependant notable de la vitesse de gazéification.

Perte de poids

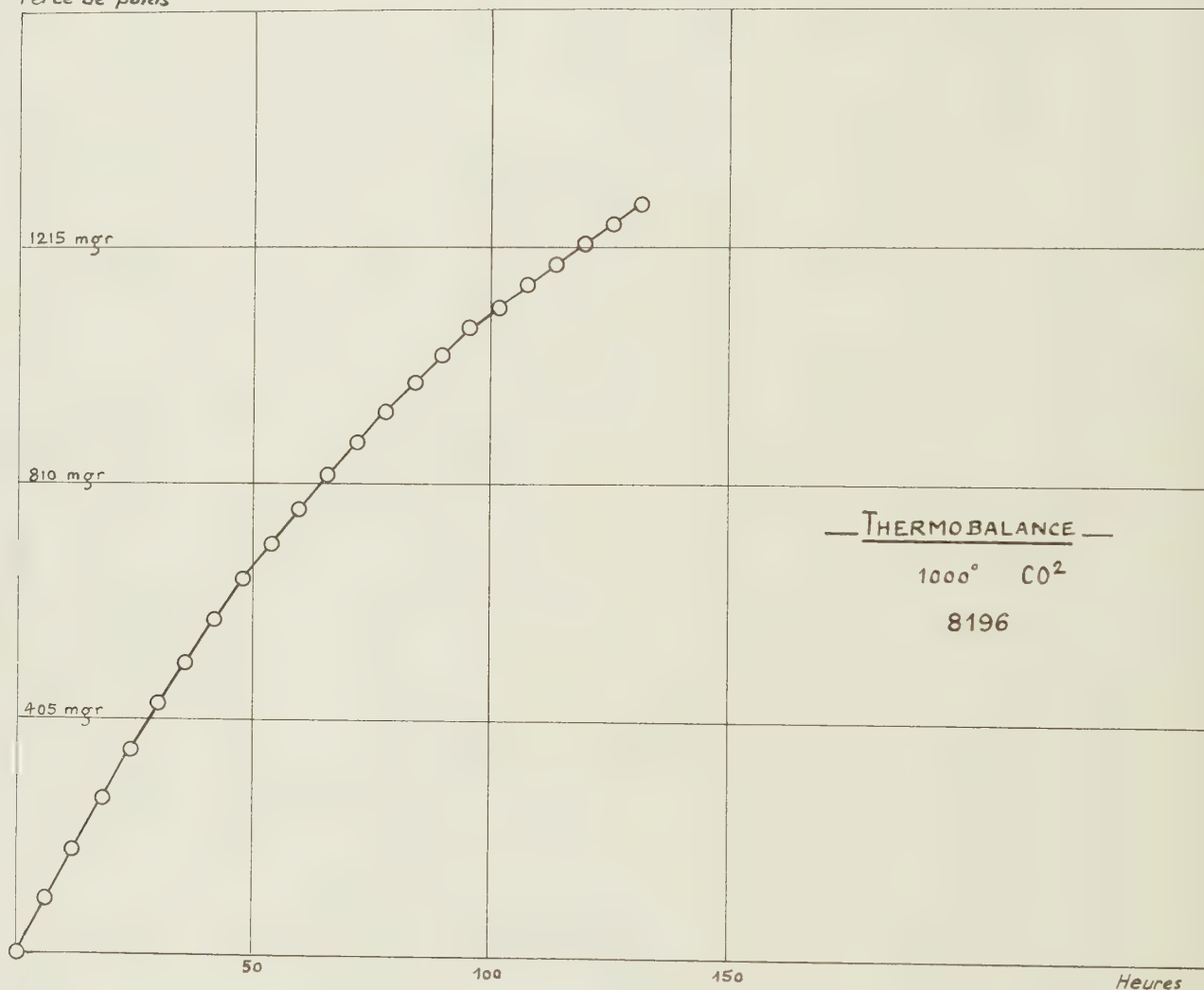


Fig. 3

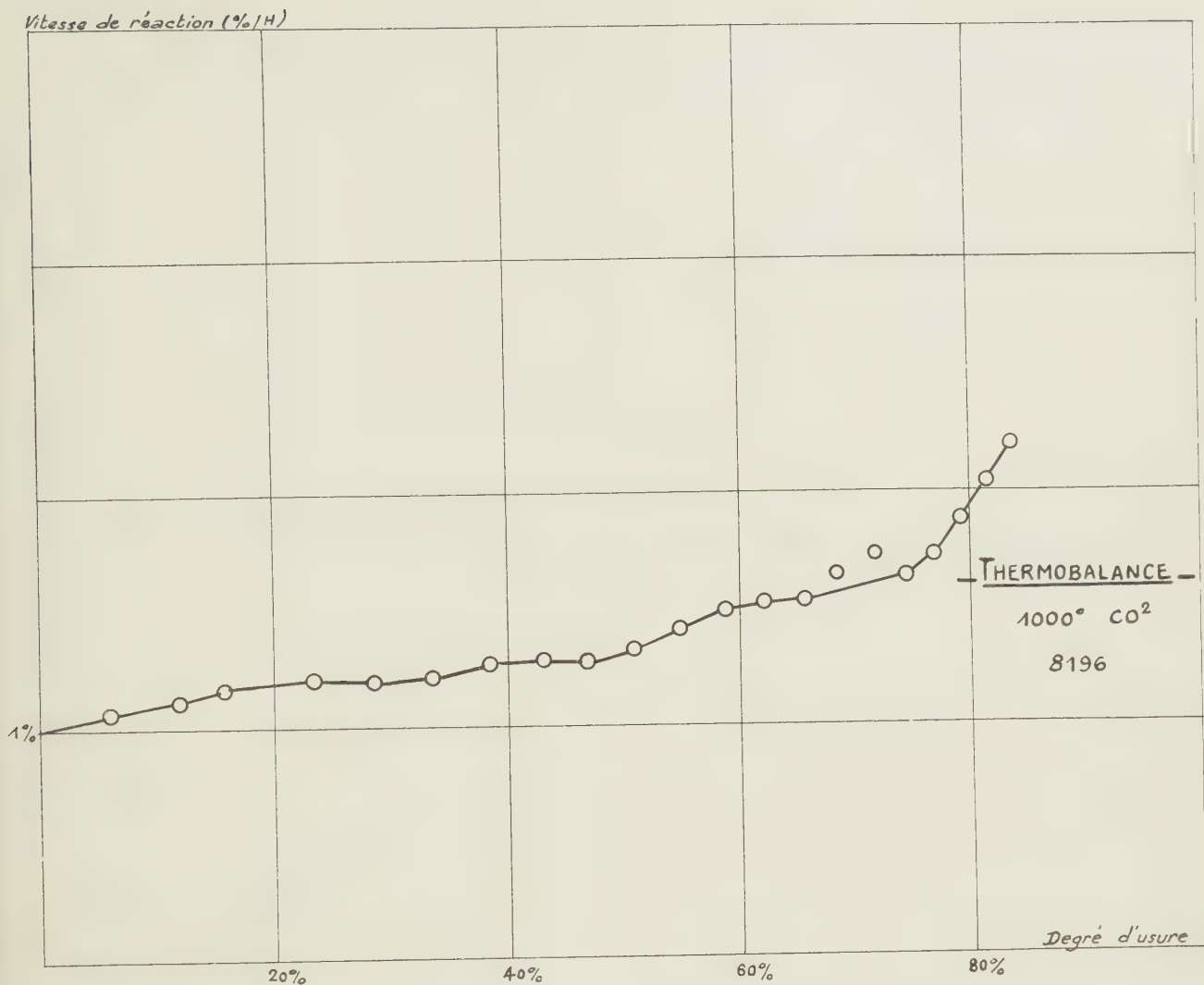


Fig. 4

Tableau III

Temps (heure)	Usure	Vitesse % h ⁻¹
6	6,12	1,06
12	11,9	1,11
24	23,45	1,20
48	43	1,28
72	58,7	1,49
96	71,8	1,72
120	81,5	2,05

Quatre autres essais ont été effectués dans les mêmes conditions sur le graphite 6956 afin d'obtenir un échantillon suffisant de ce graphite et l'amener à une usure d'environ 20 %.

Le tableau ci-dessus ainsi que les courbes de la figure 5 donnent les vitesses mesurées en fonction de l'usure au cours de ces quatre essais successifs.

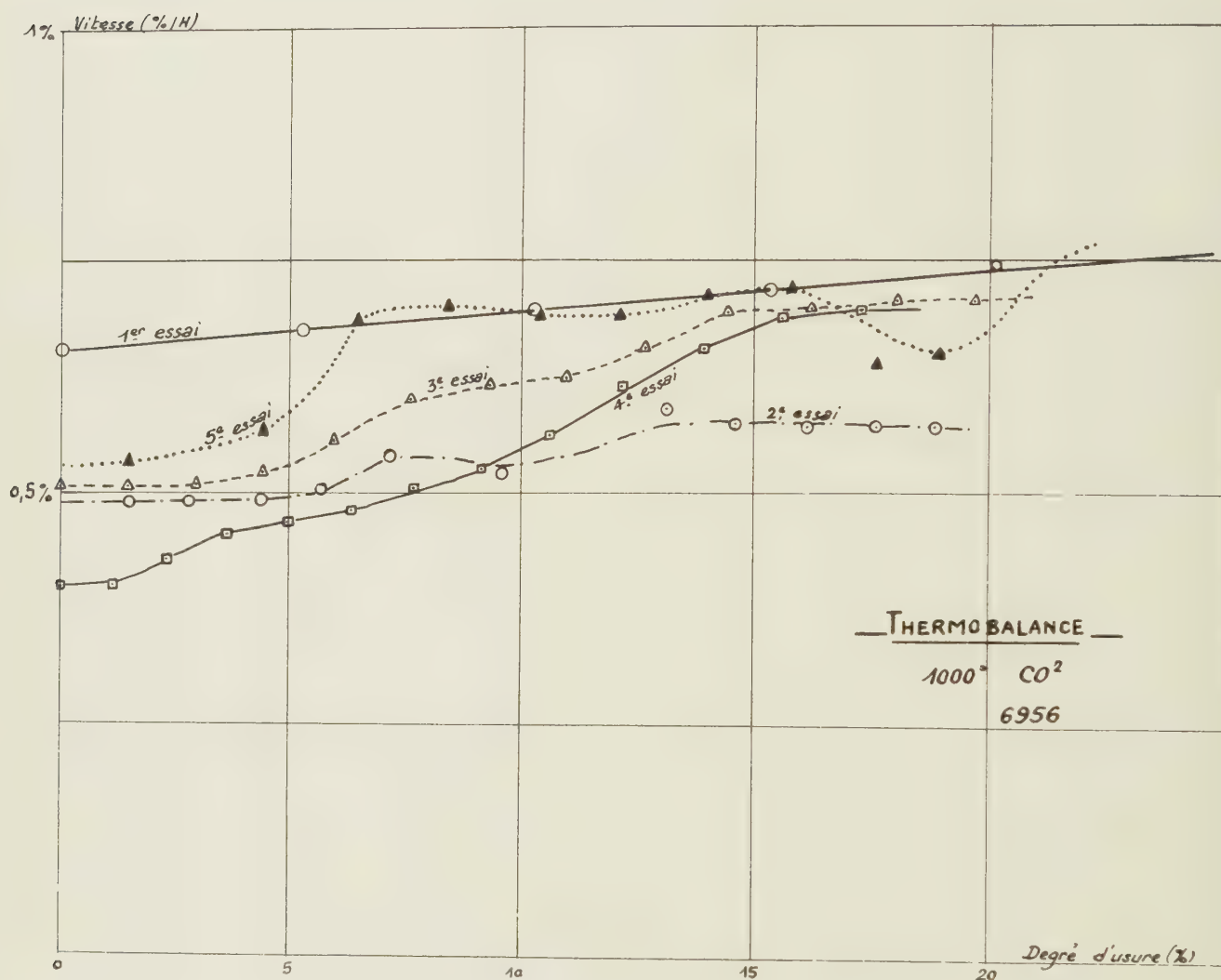


Fig. 5

Tableau IV

Vitesses en % h ⁻¹				
Usure %	1er essai	2ème essai	3ème essai	4ème essai
1,5	0,49	0,51	0,41	0,54
3	0,49	0,52	0,44	0,52
5	0,50	0,54	0,47	0,60
7,5	0,51	0,60	0,50	0,70
10	0,53	0,62	0,56	0,70
12,5	0,61	0,66	0,62	0,70
15	0,57	0,70	0,69	0,72
17,5	0,57	0,71	0,70	0,64
20	0,57	0,70	0,70	0,70

Les résultats montrent, bien qu'il s'agisse d'essais effectués dans des conditions expérimentales strictement identiques sur un échantillon homogénéisé, que la reproductibilité des essais de carboxyréactivité n'est pas excellente.

Quelle en est la cause ? Des essais ultérieurs ayant montré l'importance de la contamination, on peut envisager que les échantillons subissent une contamination différente au cours de leur pesée et de leur introduction dans l'appareil, ou que leur homogénéité ne soit pas parfaitement assurée.

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS DE SEUIL EN APPAREIL FERMÉ

GENERALITES

Nous avons vu au chapitre précédent combien il était difficile de réaliser des mesures de vitesses de gazéification à basse température avec un gaz autre que l'air ou l'oxygène : des faibles traces d'oxygène qui peuvent arriver au contact du graphite soit qu'elles soient véhiculées par le courant gazeux, soit par suite d'un manque d'étanchéité de l'appareil, en réagissant à peu près instantanément sur le graphite, risquent de masquer complètement ou de perturber le phénomène principal étudié.

Afin d'éliminer complètement cet inconvénient nous avons construit deux appareils, l'un destiné aux essais d'oxyréactivité, l'autre aux essais de carboxyréactivité. La vitesse de réaction, au lieu d'être mesurée par perte de poids, est déduite de l'analyse des gaz à la sortie de l'appareil. Cette analyse était effectuée à l'aide d'appareils utilisant les propriétés absorbantes de CO et de CO₂ vis-à-vis du rayonnement infrarouge. Ces appareils fabriqués par "LE CONTROLE DE CHAUFFE" sous licence ONERA sont de type à filtre positif : deux faisceaux parallèles de rayons infrarouges sont émis par deux filaments chauffés électriquement sous tension régulière par une lampe au néon et une lampe Fer-hydrogène. Un obturateur tournant interrompt le rayonnement 5 fois par seconde. L'un des faisceaux traverse une chambre munie de fenêtres transparentes (en fluorure de lithium) où circule le mélange gazeux à analyser. L'autre faisceau traverse une chambre de mêmes dimensions mais remplie d'air sec. Au-dessous de cet ensemble des deux cellules se trouve le récepteur constitué par deux chambres remplies toutes deux avec le gaz à doser, portant à leur partie supérieure sur le parcours des rayons infrarouges une fenêtre transparente et séparées par une membrane métallique mince formant l'une des armatures d'un condensateur plan.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : l'intensité du rayonnement traversant la chambre d'analyse est affaiblie proportionnellement à la teneur du gaz à doser. Le gaz contenu dans chacune des moitiés du récepteur va s'échauffer par absorption du rayonnement infrarouge, la partie correspondant à la cellule d'analyse moins que l'autre, il en résultera un déplacement de la membrane dont l'amplitude sera proportionnelle à la teneur du gaz à analyser. La membrane vibrera donc à la fréquence de l'obturateur entre sa position d'équilibre et sa position extrême. Une tension constante est appliquée à chacune des armatures de ce condensateur dont la capacité varie sinusoïdalement. Il en résulte un déplacement de charges sinusoïdales c'est-à-dire un courant alternatif qui est amplifié dans un amplificateur à 3 étages, redressé puis envoyé dans un millivoltmètre enregistreur qui constitue l'appareil de mesure.

Une courbe d'étalonnage livrée avec l'appareil indique la concentration du gaz en fonction de la déviation du millivoltmètre. Toutefois les amplificateurs étant sujets à des variations lentes de leurs caractéristiques, il est nécessaire de procéder assez fréquemment avant et après chaque essai à un pseudo tarage. Cette opération s'opère de la façon suivante : l'appareil étant réglé au zéro des teneurs et étant traversé par le gaz privé du constituant à y doser, on shunte à l'aide d'un commutateur le filament correspondant à la chambre d'analyse par une résistance fixe. L'intensité du rayonnement est alors affaiblie d'une quantité égale à celle que causerait une certaine teneur du gaz à analyser. Cette teneur a été déterminée une fois pour toutes et est indiquée dans la fiche de réglage livrée avec chaque appareil.

Il est enfin plus prudent, afin de vérifier la constance du zéro de la vérifier de temps à autre en envoyant du gaz exempt du constituant à doser soit à intervalles réguliers à l'aide d'un distributeur, soit tout au moins aux débuts et aux fins des manipulations. D'une façon générale et à condition que l'on attende la mise en équilibre thermique et électronique de l'appareil, le zéro ne se déplace pas sensiblement même pendant des marches de plusieurs journées consécutives.

Nous avons utilisé trois de ces appareils :

le premier nous permettait des dosages de CO dans CO₂ dans des domaines de concentrations comprises entre 0 et 0,1 %.

le deuxième et le troisième, que nous utilisions en série pour les essais d'oxyréactivité, nous permettait les dosages de CO et de CO₂ dans un gaz non absorbant dans l'infrarouge tel que l'azote et l'oxygène et ceci dans deux domaines de concentration.

a) de 0 à 0,01 %

b) de 0 à 1 %

La précision de ces appareils garantie par le constructeur est de 3 %.

CHAPITRE I

DÉTERMINATION DE SEUILS DE RÉACTION AVEC L'AIR

Les essais d'oxyréactivité ont été effectués d'une part sur du graphite ayant la granulométrie indiquée plus haut et d'autre part sur des couronnes cylindriques dont la figure 6 bis donne la représentation. La plupart de nos essais a été effectuée sur ces échantillons et ceci dans un double but : d'une part comparer les vitesses de réaction sur les grains et les cylindres, d'autre part opérer sur un échantillon que l'on puisse aisément peser de façon à contrôler l'analyse infrarouge.

L'appareil que nous avons utilisé est représenté schématiquement sur la figure 6 : il se compose de trois parties :

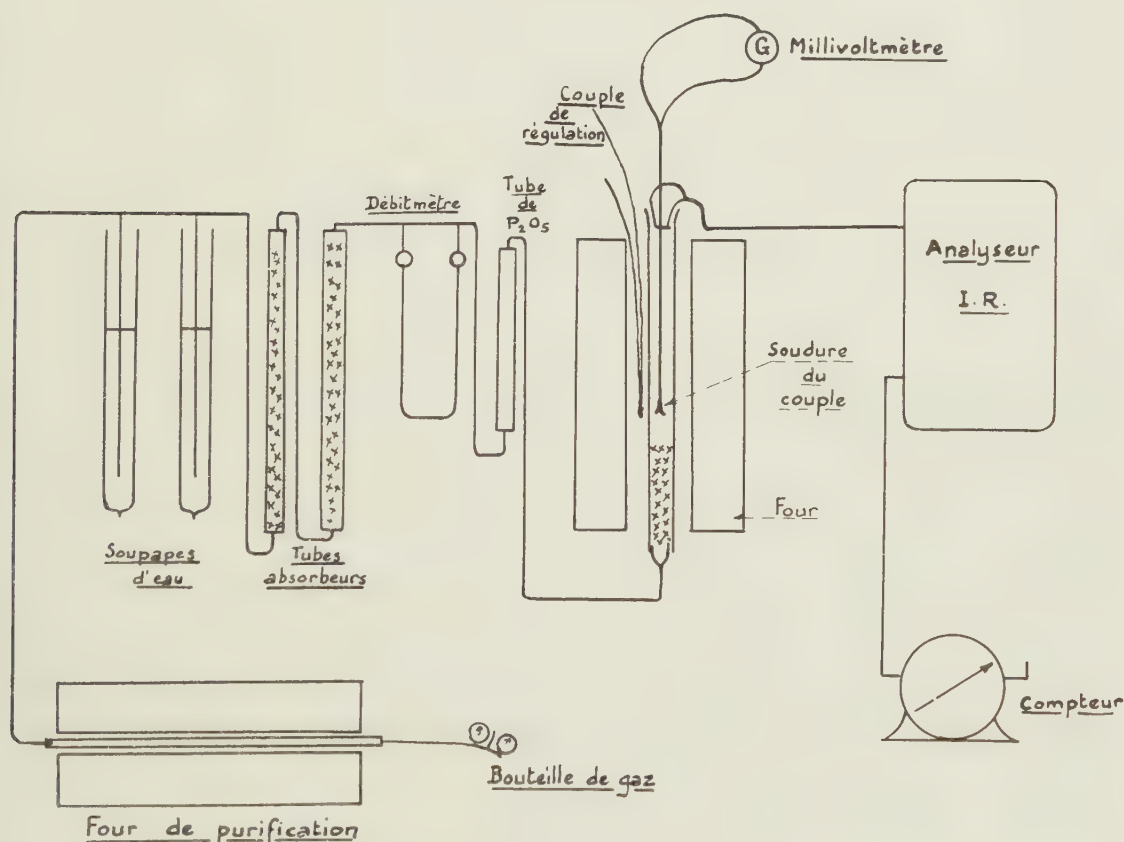


Figure 6 - Schéma de l'appareil.

— Echelle : 4 p^r 1 —

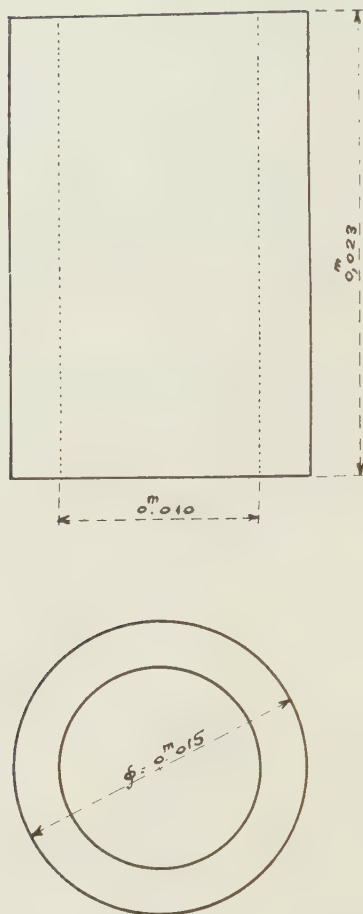


Figure 6 bis - Echantillon de graphite.

1) La partie alimentation comprenant, après la bouteille de gaz comprimé, un régulateur de débit composé de deux soupapes à eau, une colonne de ponce sulfurique, une colonne de potasse et d'ascarite, un débitmètre capillaire, enfin une colonne de $P_2 O_5$.

2) Le tube laboratoire et le four. Le tube laboratoire était constitué par un tube de verre pyrex utilisable aux températures basses auxquelles nous travaillions, tube de 35 mm environ de diamètre auquel étaient soudés un rodage mâle à la partie inférieure et un rodage femelle à la partie supérieure : ce tube mesurait environ 65 cm et était rempli à sa partie inférieure de grains de silice afin de préchauffer les gaz arrivant au contact du graphite. L'échantillon cylindrique est suspendu par un tube en silice fermé à l'extrémité inférieure sur laquelle trois pointes sont soudées ; le cylindre repose sur celles-ci, ce qui limite la surface du graphite en contact avec le support ; un couple thermoélectrique chromel-alumel est glissé à l'intérieur de ce tube de silice de façon à ce que la soudure se trouve à peu près au milieu de la hauteur du cylindre : il est facile en faisant glisser verticalement le thermocouple de vérifier que la hauteur de la zone de chauffage homogène du four s'étend au moins sur la hauteur de l'échantillon.

La température du four était réglée à $\pm 1^\circ$ par un potentiomètre régulateur à 6 directions MECI. Le couple régulateur se trouvait entre le tube laboratoire et la paroi intérieure du four au niveau du couple de mesure.

Dans le cas où l'on utilisait du graphite en grains celui-ci était étalé en une couche de 2 à 3 cm à la surface supérieure de la silice la gaine du thermocouple plongeant au centre à mi-hauteur.

On a vérifié, en dehors de toute manipulation, que la température au centre d'un tel lit était la même que sur les bords.

3) L'analyseur. Les gaz sortant de la partie supérieure du four étaient ensuite dirigés dans l'analyseur après passage sur une colonne de $P_2 O_5$ destinée à protéger l'appareil de la vapeur d'eau en cas d'une fausse manœuvre quelconque.

L'air provenait de tubes d'air comprimé. Pour les essais les plus délicats, aux températures les plus basses, nous avons été amené à faire passer cet air sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge de façon à brûler les matières organiques pouvant provenir des tubes. Bien que les graisses à vide ordinaires utilisées pour graisser les rodages aient une tension de vapeur extrêmement faible, il nous est apparu préférable pour ces essais de la remplacer par de la graisse de silicones de tension de vapeur encore plus faible et non susceptible de donner par pyrogénéation des produits carbonés.

L'ensemble des essais d'oxyréactivité ont été opérés uniquement sur le graphite 6956.

Les essais d'oxyréactivité effectués sur des grains sont consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit, bien entendu, de vitesses initiales (degré d'usure de l'ordre de 0,01 %) la quantité de carbone consommé étant chaque fois extrêmement faible.

Tableau V

Température	Poids de graphite (g)	Débit d'air ml.mn ⁻¹	Vitesse 10 ⁻³ %. h ⁻¹
450°	5	300	8
400°	5	300	1,8
350°	5	300	0,3*
350°	20	150	0,29
325°	20	72	0,11
300°	20	72	0,051
* valeur approximative			

Il nous a été impossible de descendre, par cette méthode de mesure des vitesses, par dosage des gaz, à des températures plus basses.

La seule méthode qui conviendrait à notre avis serait la pesée à intervalles réguliers au cours d'essais de durées forcément très longues. Citons à ce sujet le travail de W.L. Kosiba et G.J. Dienes du Laboratoire National de Brookhaven présenté, aux Proceedings of the French-American Conference on graphite reactors de 1957, qui ont mesuré des vitesses de combustion dans l'oxygène à très basses températures sur des graphites irradiés ou non et qui ont trouvé les résultats ci-après :

Tableau VI

Kosiba et Dienes (1957)

Température °C	Vitesse en % de perte de poids par 100 jours		
	Echantillons non irradiés		Echantillons irradiés
	dans l'air	dans O ₂	
450	55,12	86,2	195,6
400	3,09	6,62	34,76
350	0,15	0,38	2,58
300	0,023	0,056	0,28
250	négligeables	0,020	0,108

On remarquera que ces vitesses sur échantillons non irradiés correspondent à $23.10^{-6} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ à 300° dans O_2 et à $9,6.10^{-6} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ dans l'air et $8,3.10^{-6} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ à 250° .

Nous trouvons $51.10^{-6} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ à 300° dans l'air, ce qui n'est pas en désaccord avec les valeurs de Kosiba et Dienes, car les différences entre certains de nos graphites sont parfois dans le rapport de 1 à 2 et le graphite étudié par Kosiba et Dienes n'a sans doute pas les mêmes caractéristiques physiques que les nôtres.

Parallèlement, nous avons entrepris des essais de seuil sur les échantillons en forme de couronnes cylindriques décrits plus haut.

Le poids de ces couronnes n'étant que de l'ordre de 4 grammes, il ne nous a évidemment pas été possible de poursuivre les essais à des températures aussi basses que dans le cas des grains.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau VII

Température	Débit d'air ml. mn^{-1}	Vitesse $10^{-3} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$
500°	75	35
450°	300	5,2
450°	75	5,6
400°	75	1,3
366°	150	0,5
343°	150	0,2

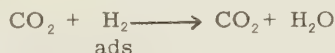
On voit que lorsque la vitesse est lente elle est indépendante du débit du gaz. Par ailleurs, il n'y a pas une différence énorme entre les vitesses de réactions sur grains ou sur cylindres. Le rapport des vitesses $\frac{\text{grains}}{\text{cylindres}}$ est en effet de 1,54 à 450° , 1,38 à 400° . L'on peut calculer approximativement le rapport des surfaces géométriques des échantillons : pour les cylindres nous avons une surface géométrique de 5 cm^2 par gramme, en assimilant les grains à des sphères de diamètre moyen de 750μ la surface géométrique est d'environ 48 cm^2 . Le rapport des surfaces géométriques est de 9,6 ce qui montre que la combustion s'effectue dans la masse et non pas uniquement sur la surface géométrique.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SEUIL DE RÉACTION AVEC LE GAZ CARBONIQUE

L'appareil utilisé est du même type que celui destiné aux essais d'oxyréactivité avec, toutefois, un certain nombre de variantes :

1) Alimentation. On trouve encore les 2 soupapes à eau de régularisation de débit, la colonne de ponce sulfurique. Le tube de potasse est remplacé par un tube rempli de laine de verre destiné à empêcher un éventuel entraînement vésiculaire d'acide sulfurique, puis le débitmètre capillaire et le tube de P_2O_5 . La purification du CO_2 nous a causé quelques difficultés : les bouteilles de CO_2 contiennent généralement peu d'oxygène (le volume d'incondensable est habituellement indécélable). Nous avons cependant entrepris d'abord sa purification grâce au système classique du tube de cuivre chauffé à 600° que l'on régénère de temps en temps par un courant d'hydrogène. Il s'est avéré qu'après 2 ou 3 régénérations par l'hydrogène, lorsqu'on fait passer de nouveau du CO_2 dans l'appareil, il se produit du CO en quantité relativement assez faible (de l'ordre de 0,05 % du volume de CO_2), mais considérable par rapport à la précision de notre analyseur. Cette teneur baisse d'ailleurs graduellement, mais lentement au fur et à mesure du passage de CO_2 . Notre propos n'est pas d'étudier l'origine de ce CO, mais nous pensons qu'il peut provenir soit de la réaction de CO_2 sur l'hydrogène adsorbé sur le cuivre :



soit de l'oxydation par CO_2 du cuivre activé par la régénération par l'hydrogène.

Nous avons alors placé à la sortie de ce four à cuivre un four à oxyde de cuivre qui réoxyde le CO formé en CO_2 .

Une fois ce 2ème four installé, nous n'avons plus constaté de dégagement de CO.

2) Tube laboratoire. Du fait de la température à laquelle nous opérons ici, nous avons utilisé un tube laboratoire en silice fondue de même longueur que pour les essais d'oxyréactivité mais de diamètre plus faible, 20 mm environ, contenant lui aussi une certaine quantité de silice en grains. La suspension de l'échantillon, la position des couples thermoélectriques régulateur et de mesure sont analogues.

3) Analyseur. Son échelle de mesure va de 0 à 0,1 %.

Les essais ont été effectués uniquement sur des couronnes cylindriques décrites plus haut.

Les résultats sont les suivants :

Tableau VIII

Température	Débit ml.h ⁻¹	Vitesse 10 ⁻³ %.h ⁻¹
800°	220	39
750°	220	13
700°	120	4,9

Nous ne pouvons ici opérer à des vitesses aussi basses qu'avec l'air, pour deux raisons : nous ne disposons pas de tubes analyseurs suffisamment sensibles, et ensuite la proportion des traces indosables d'oxygène dans le CO_2 risque de devenir importante sans que l'on puisse la connaître avec précision.

TROISIÈME PARTIE

ESSAIS D'USURE PAR LE GAZ CARBONIQUE ET L'AIR

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Cette partie très importante avait pour but de comparer les différents graphites dont nous disposions en ce qui concerne leur comportement vis-à-vis de l'air et du gaz carbonique : comparaison des vitesses et évolution de celles-ci en fonction du degré d'usure.

Le choix de la température était assez délicat : il ne fallait pas en effet atteindre une vitesse trop lente sous peine d'avoir des durées d'essai trop longues et d'autre part il convenait de rester à basse température, puisque nos recherches portaient essentiellement sur ce domaine.

Pour ces raisons nous avons choisi les températures de 525° pour les essais d'oxyréactivité et de 800° pour les essais de carboxyréactivité. Ces essais combinés avec des mesures d'aires par la méthode B.E.T. et de répartition de pores que nous développerons dans la 4e partie ont été poursuivis par certains graphites jusqu'à une usure assez avancée. Ils ont été uniquement effectués sur des couronnes cylindriques. Les appareils utilisés étaient les mêmes que ceux des essais de seuil.

CHAPITRE II

ESSAIS D'OXYDATION A 800° DES DIFFÉRENTS GRAPHITES PAR LE GAZ CARBONIQUE

Un certain nombre d'auteurs américains tels que L. M. Currie (1955) déterminent et comparent les réactivités des graphites par le temps nécessaire à l'obtention d'une usure déterminée par exemple 1 % à une température donnée. Bien que cette méthode présente l'inconvénient majeur de ne pas représenter l'évolution des vitesses de réaction, nous l'avons utilisée pour une première comparaison sommaire entre les dix échantillons de graphite. Nous verrons qu'elle permet une classification des graphites et fait ressortir une propriété intéressante. Nous portons dans le tableau ci-dessous les graphites et le temps nécessaire pour obtenir une perte de masse de 5 % de la masse initiale. Signalons qu'à titre d'essai cette détermination faite sur deux échantillons du graphite 6956 a donné des temps d'usure différents de 5 %.

Tableau IX

Graphite	Origine du coke	Densité apparente	Teneur en cendres en ppm	Temps nécessaire à 5 % d'usure h
6956	A	1,62	100	100
10209	Lo	1,75	300	97
8184	A	1,74	200	84
8194	A	1,60	230	76
10211	Lo	1,70	200	42
454 SI 4C	SK	1,55	340	42
8188	Lo	1,69	300	35
8202	A	1,70	100	27
8200	A	1,69	100	26
8196	Lo	1,56	360	25

Ce tableau montre qu'il est impossible de prévoir à priori la réactivité d'un graphite d'après les seules données de sa teneur en cendres et de sa densité apparente. L'influence catalytique des cendres, généralement admise, semblerait même ne pas se manifester ; il est plutôt vraisemblable qu'elle est masquée par d'autres phénomènes. La densité apparente ne semble pas être déterminante ; on pouvait cependant penser qu'une faible valeur de cette grandeur entraînerait une haute réactivité (porosité importante).

Une constatation plus curieuse est celle relative à la présence ou l'absence de noir de fumée ajoutée à la pâte (environ 10 %) d'un certain nombre de graphites (ceux qui sont soulignés).

Il semble que pour ceux-ci la réactivité augmente quand leur teneur en cendres décroît. Au contraire, pour les autres la réactivité croît avec la teneur en cendres. Ce résultat assez surprenant est délicat à interpréter ; il est possible qu'il s'agisse d'un hasard.

L'influence de la nature du coke semble également assez hypothétique sauf si l'on sépare comme pour les teneurs en cendres, les graphites auxquels on a incorporé du noir et les autres. Pour les graphites sans noir l'ordre de réactivité croissante est le suivant :

Graphites	Cokes de départ
6956	A
8184	A
8194	A
454 SI 4C	SK
8188	Lo
8196	Lo

ce qui semble indiquer pour les graphites sans addition de noir que le coke A est plus favorable que le coke Lo, le contraire se produisant pour les graphites avec addition de noir.

L'ensemble de ces résultats expliquera pourquoi nous avons étudié plus particulièrement le graphite 8196 qui s'avère être le plus réactif et le graphite 6956 qui est le moins réactif.

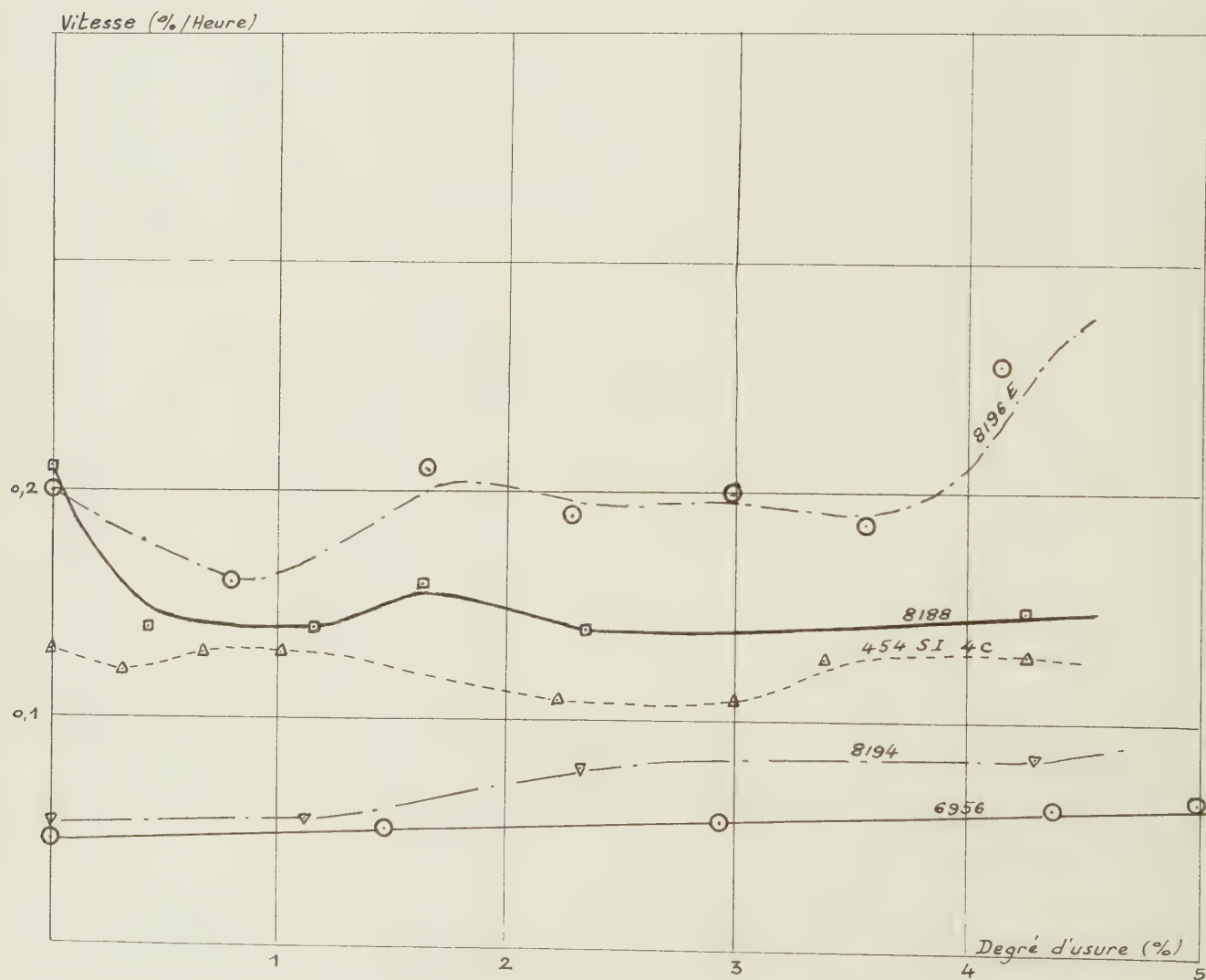


Fig. 7

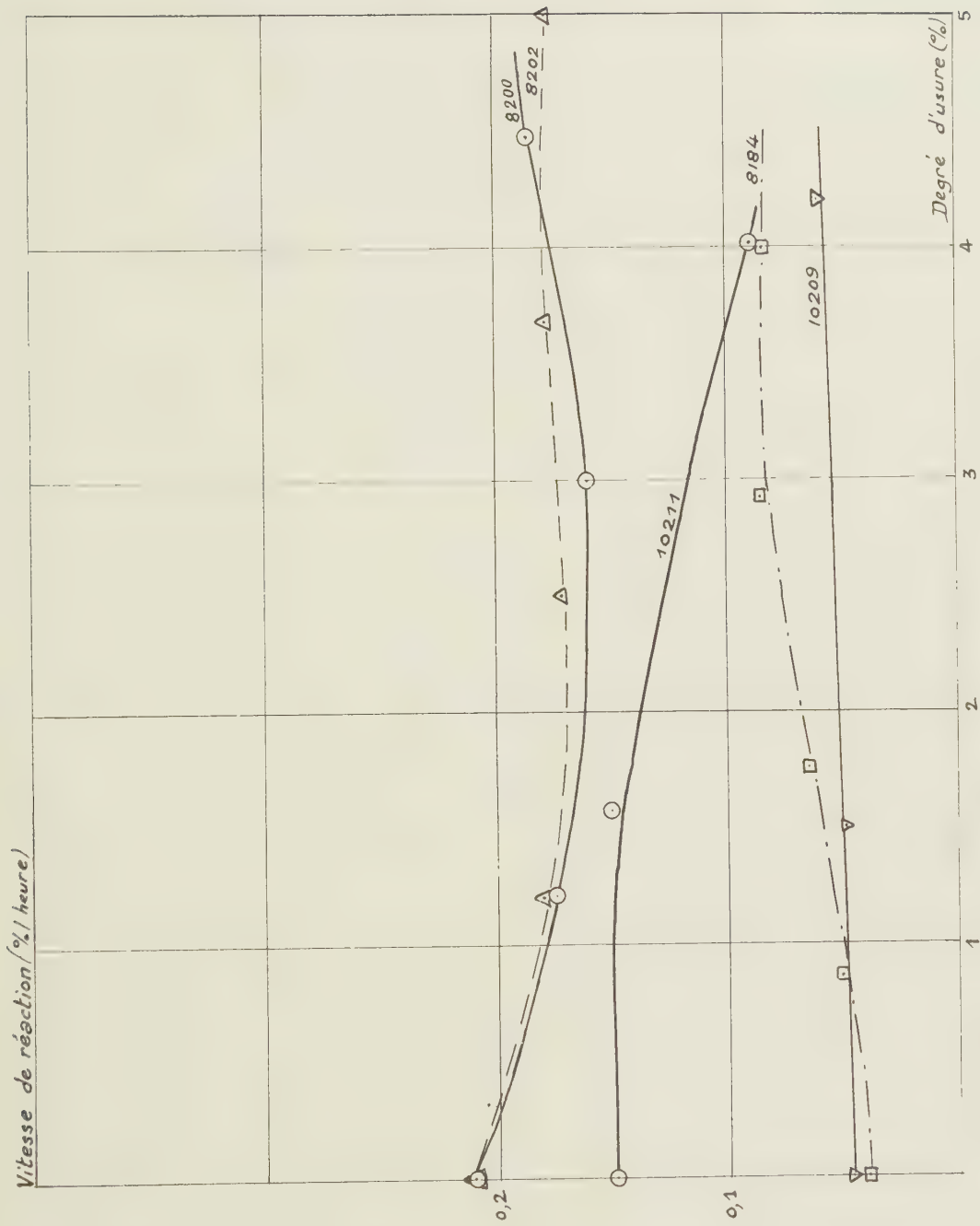


Fig. 8

Voici maintenant pour le gaz CO_2 les vitesses de réaction des 10 graphites en fonction de l'usure: les figures 7 et 8 représentent l'évolution de ces vitesses entre 0 et 5 % d'usure. Les figures 9 et 10 celle de deux graphites 6957 et 8196 B analogues aux graphites 6956 et 8196 et dont nous avons mesuré la vitesse à titre de comparaison et pour vérifier la reproductibilité de nos mesures. Au-delà de 5 % d'usure l'évolution des vitesses est donnée par le tableau suivant :

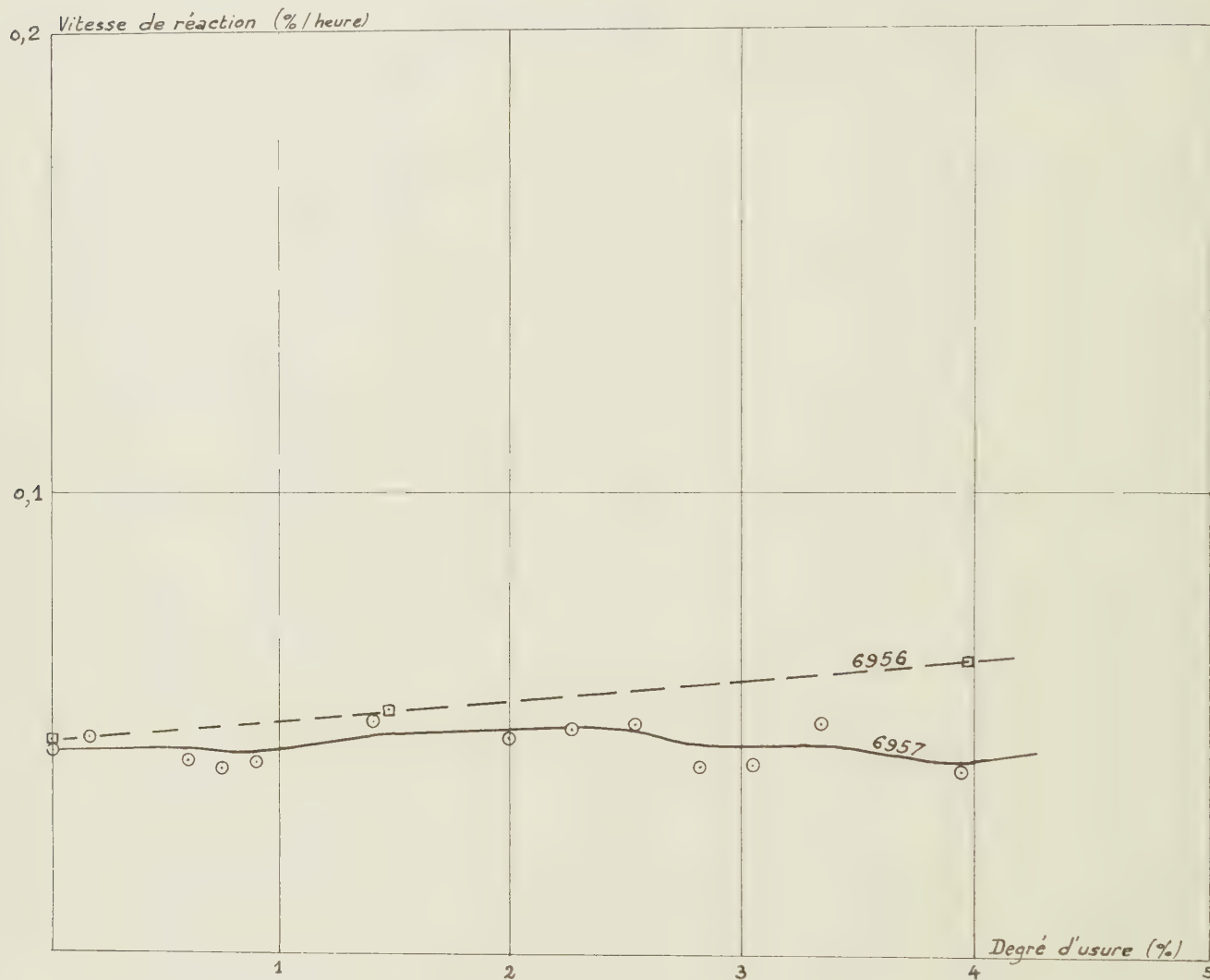


Fig. 9

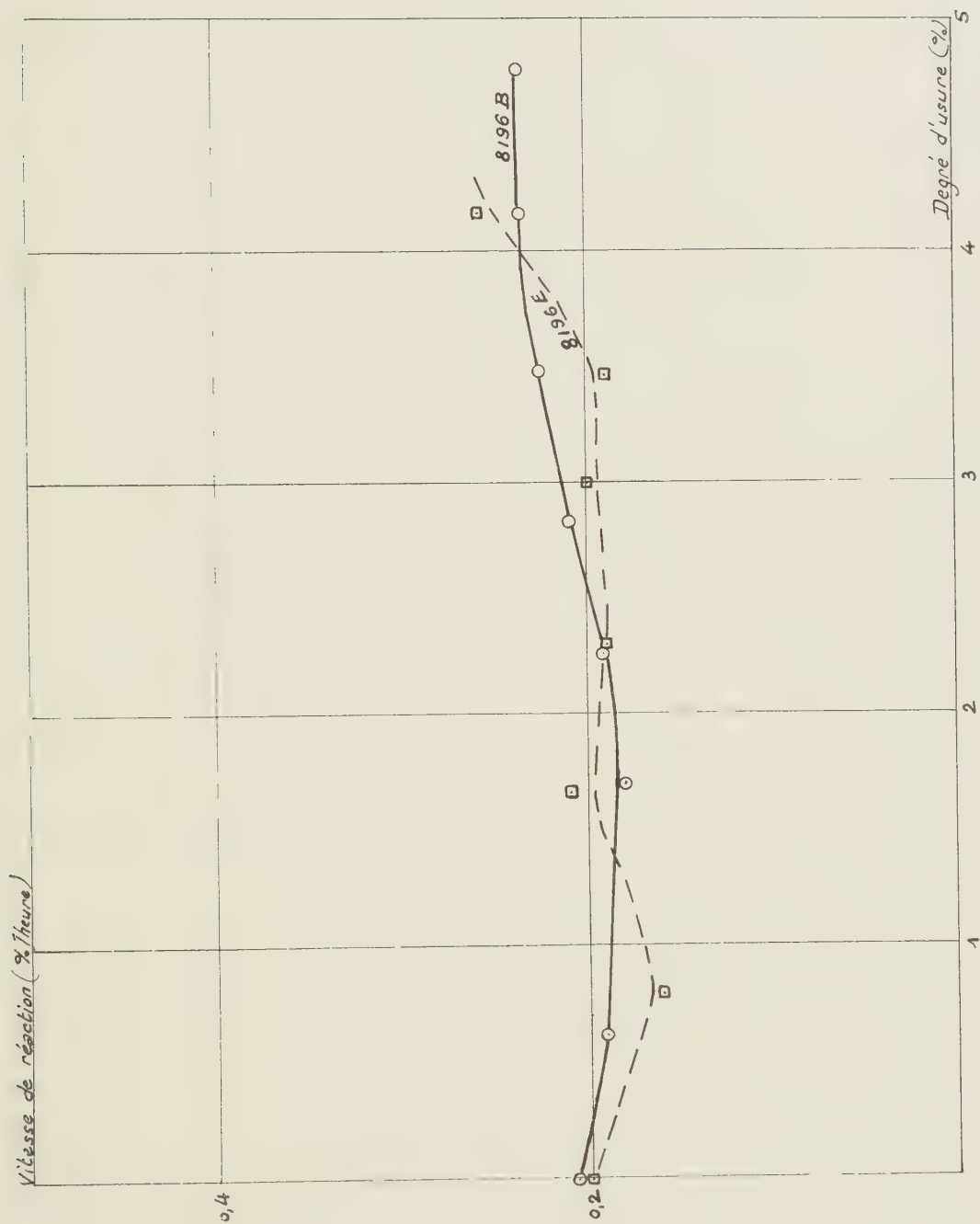


Fig. 10

Tableau X

<u>Graphite 6956</u>								
Usure %	0	1, 5	4, 4	5, 4	6, 4	7, 5	8, 9	9, 5
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 047	0, 053	0, 064	0, 065	0, 072	0, 086	0, 11	0, 13
<u>Graphite 8184</u>								
Usure %	0	0, 87	1, 75	3				
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 04	0, 05	0, 068	0, 087				
<u>Graphite 8196</u>								
Usure %	0	1, 7	2, 3	3	4, 15			
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 2	0, 21	0, 19	0, 21	0, 26			
<u>Graphite 8188</u>								
Usure %	0	0, 43	1, 2	1, 9	2, 4	4, 3		
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 2	0, 14	0, 14	0, 21	0, 14	0, 15		
<u>Graphite 454 SI 4C</u>								
Usure %	0	0, 3	0, 7	1, 02	2, 3	3, 4		
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 13	0, 12	0, 13	0, 13	0, 11	0, 13		
<u>Graphite 8200</u>								
Usure %	0	1, 2	3, 0	4, 5				
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 2	0, 175	0, 16	0, 19				
<u>Graphite 8202</u>								
Usure %	0	1, 2	2, 5	3, 7	5			
Vitesse de gazéification (% . h ⁻¹)	0, 21	0, 18	0, 175	0, 18	0, 18			

Pour les autres graphites, l'usure n'a pas été poursuivie au-delà de 5 % ; il suffit donc de se reporter aux graphiques cités.

En conclusion, l'on peut remarquer que sauf pour les graphites 8184 et 6956 qui manifestent une tendance constante à l'accélération de leur vitesse, l'évolution des autres est assez irrégulière. Dans un travail récent Hoynant (Thèse Nancy 1959) signale l'influence inhibitrice de la vapeur d'eau à l'état de très faibles traces et l'insuffisance des méthodes classiques d'élimination de la vapeur d'eau.

Peut-être faut-il voir là la source des irrégularités et des irreproductibilités observées dans la plupart des mesures de vitesse de combustion de graphite.

CHAPITRE III

ESSAIS D'OXYDATION A 525° DES DIFFÉRENTS GRAPHITES DANS L'AIR

Les essais d'oxyréactivité n'ont pas été effectués sur les dix échantillons de graphite, mais seulement sur les graphites 8196 et 6956 que nous pouvons considérer quant à leur carboxyréactivité comme respectivement le plus et le moins réactifs.

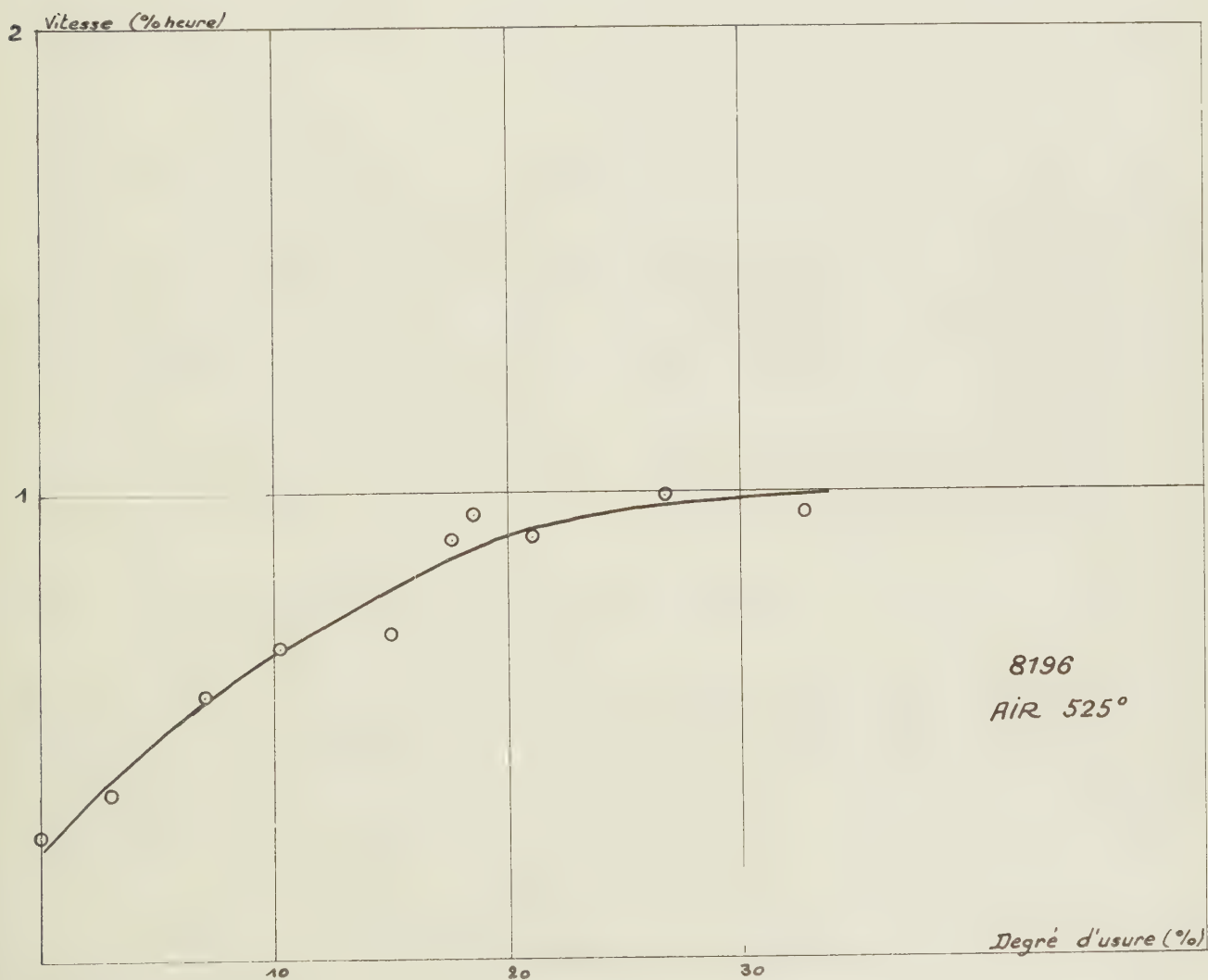


Fig. 11

Le tableau ci-dessous donne les vitesses et les rapports CO_2/CO à différentes usures pour les graphites 6956 et 8196 (figure 11) :

Tableau XI

Usure %	Vitesse de gazéification (%. h ⁻¹)	Rapport CO_2/CO
<u>A) Graphite 8196</u>		
0	0,27	3,6
1,5	0,36	4,3
6	0,57	5,15
8,1	0,65	6
17,2	0,90	6,3
23	0,96	6
<u>B) Graphite 6956</u>		
0	0,57	6,4
2	0,66	6,9
7,2	0,99	7,8

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

a) Au point de vue vitesse : le graphite 8196 voit sa vitesse augmenter très rapidement entre 0 et 15 % d'usure environ ; au-delà celle-ci semble se stabiliser. Ce phénomène n'a pas été observé avec CO_2 .

Le graphite 6956 au contraire voit sa vitesse croître moins vite. Le rapport des vitesses qui était très différent de 1 pour ces deux graphites avec CO_2 est ici plus proche de 1, le graphite 6956 ayant même une vitesse de combustion plus élevée.

Il semble donc que les processus des réactions du graphite avec l'oxygène d'une part, avec l'anhydride carbonique d'autre part, soient différents puisque les graphites ne se comportent pas de façon comparable.

b) Au point de vue rapport CO_2/CO , ce rapport augmente avec la vitesse de réaction et le degré d'usure, et ceci pour les deux graphites étudiés.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'EFFET CATALYTIQUE DES CENDRES SUR LES VITESSES DE RÉACTION DU GRAPHITE

L'effet catalytique des impuretés sur les vitesses de combustion des graphites soit dans l'air, soit dans le gaz carbonique, est admis assez généralement.

Nous avons cherché à le mettre en évidence de la façon suivante : nous avons pu soumettre une série d'échantillons de graphite à un traitement de purification par le fréon 12 à haute température qui élimine les impuretés minérales sous forme de composés fluorés volatils. La vitesse initiale de réaction était déterminée rapidement à trois températures, puis les couronnes cylindriques dûment pesées, repérées et soigneusement enveloppées de cellophane étaient envoyées à la purification, au retour on mesurait de nouveau rapidement les vitesses aux trois mêmes températures. Les graphites ont été purifiés à deux reprises.

Un premier essai rapide nous avait au préalable renseigné sur l'influence de la contamination du graphite sur la vitesse de réaction : contamination accidentelle due à la manipulation des échantillons avec les doigts (sueur et par conséquent NaCl), au contact de l'atmosphère du laboratoire, poussières métalliques et éventuellement par des cendres de cigarettes. Nous avons contaminé volontairement un échantillon de graphite 6956 en le manipulant sans précautions, c'est-à-dire avec les doigts et en le mettant au contact avec de la cendre de cigarettes. Au lieu d'une vitesse initiale de $0,047 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ à 800°C , nous avons mesuré une vitesse de $0,14 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$, en sorte qu'une usure de 5 % était atteinte en 35 heures au lieu de 100 heures.

Nous avons soumis aux essais de purification huit échantillons de graphite :

a) graphites 8196 E, 8202, 10209 et 10211 : mesure des vitesses de réaction avec le gaz carbonique

b) graphites 8202 et 10211 : mesure des vitesses de réaction avec l'air

c) graphite 8196 B contaminé intentionnellement par la transpiration : mesure des vitesses de réaction avec CO_2

d) graphite 10209 contaminé intentionnellement par immersion pendant 18 h dans une solution M/1) de Na_2CO_3 : mesure des vitesses de réaction avec CO_2 .

A) GRAPHITES 8196 E, 8202, 10209, 10211.

Les mesures ont été effectuées aux trois températures suivantes : 850° , 800° et 750° . Pour les deux températures inférieures les mesures de vitesses se faisaient par dosage de CO dans les gaz à l'aide de l'analyseur infrarouge. A 850° la teneur en CO des gaz étant trop élevée pour nos analyseurs, nous avons opéré par pesée.

Répetons que pour les quatre graphites, il s'agit de vitesses initiales, les usures après les trois expériences étant respectivement de

0,765 %	pour	8196 E
1,34 %	"	8202
0,37 %	"	10209
0,815 %	"	10211

Les résultats sont les suivants (vitesses en % par heure)

Tableau XII

Graphite Température	8196 E	8202	10209	10211
	% . h ⁻¹	% . h ⁻¹	% . h ⁻¹	% . h ⁻¹
850°	0,62	0,66	0,28	0,33
800°	0,14	0,12	0,032	0,065
750°	0,029	0,025	0,0087	0,017

Nous avons mis à profit ces mesures à des températures différentes réparties sur un intervalle de temps trop bref pour que l'état du graphite puisse changer de façon appréciable pour calculer les énergies d'activation d'Arrhénius.

Rappelons que la loi empirique d'Arrhénius s'énonce de la façon suivante :

$$v = v_0 e^{-E/RT}$$

où v désigne la vitesse de réaction à la température T ,
 E est l'énergie d'activation

Théoriquement le calcul de E ne nécessite que deux valeurs de v à deux températures T_1 et T_2 , l'on tire aisément

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$\log e \frac{v_1}{v_2} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E = \frac{R \log e \frac{v_1}{v_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Pratiquement les mesures de vitesses étant entachées d'une certaine imprécision, il est nécessaire d'avoir trois points ou plus. On trace alors sur un graphique la courbe $\log v$ en fonction de $\frac{1}{T}$ dont la pente nous donne l'énergie d'activation E .

Ce calcul a été appliqué aux graphites ci-dessus ; nous avons trouvé pour :

8196 E	70 kilocalories . mole ⁻¹
8202 E	75 " "
10209	80 " "
10211	67 " "

Nous observons donc des différences dans les énergies d'activation d'un graphite à l'autre mais ces différences ne sont pas énormes et ne semblent pas permettre une classification des graphites.

B) GRAPHITES 8202, 10211 - OXYDATION PAR L'AIR.

Tableau XIII

Température	Vitesses en % . h ⁻¹ dans l'air	
	8202	10211
550°	0,61	0,19
500°	0,18	0,033

C) GRAPHITES 8196 B et 10209 CONTAMINÉS.

8196 B a été oxydé par CO_2 à deux températures : 750° et 800° ; 10209 l'a été uniquement à 800° pour comparaison avec le même non contaminé. On trouve :

Tableau XIV

Température	Vitesses en $\% \cdot \text{h}^{-1}$ dans CO_2		
	8196 B	10209	
800°	0,36	0,21	} E = 74,5 kcal
750°	0,061		

E = énergie d'activation

L'efficacité de la contamination par Na_2CO_3 est donc bien démontrée puisque pour le graphite 10209 la vitesse passe à 800° de 0,032 $\% \cdot \text{h}^{-1}$ à 0,21 $\% \cdot \text{h}^{-1}$.

Après la purification de ces échantillons nous les avons de nouveau, dans les mêmes conditions, soumis à des essais d'usure à différentes températures ; les résultats obtenus sont résumés sur le tableau ci-dessous :

Tableau XV

Température	Vitesses en $\% \cdot \text{h}^{-1}$ dans CO_2					
	8202	10209	10211	8196 E	8196 B	10209
750°	0,0021	0,0011	0,0015	0,00175	(contaminé) 0,00078	(contaminé) 0,00067
800°	0,009	0,0065	0,006	0,0086	0,0046	0,0032
850°	0,03	0,028	0,023	0,035	0,020	0,012
Energie d'activation kcal/mole	60	74	62	68	74	66

Si nous comparons ces vitesses avec celles obtenues avant la purification, nous constatons que celles-ci ont considérablement diminué tout en demeurant assez différentes les unes des autres. Si nous effectuons le rapport ρ des vitesses V_a antérieure au traitement à la vitesse V_p postérieure au traitement pour une même température, nous obtenons les valeurs consignées dans le tableau ci-après :

Tableau XVI

Température	$\rho = v_a / v_p$			
	8202	10209	10211	8196
750°	12	8	11	16
800°	13	5	11	17
850°	22	10	14	18

En première approximation les vitesses ont donc été divisées par un facteur variant suivant les échantillons de 5 à 20.

Un autre résultat intéressant concerne les graphites soumis à une certaine contamination préalable, c'est-à-dire le n° 8196 B analogue aux 8196 E et 10209. Nous observons ici un phénomène assez curieux en ce sens que la vitesse après purification de l'échantillon préalablement contaminé est plus faible (environ la moitié) que celle du même graphite non contaminé et purifié. Ce phénomène semble difficile à interpréter, mais le fait qu'il s'observe pour deux graphites semble

écarter une erreur accidentelle. Nous pouvons cependant suggérer une explication que nous n'avons pas eu le loisir de vérifier ou de réfuter définitivement : l'accélération par l'effet catalytique des impuretés étant très rapide il est possible que pour deux graphites identiques, dont l'un a été contaminé et qui sont amenés au même degré d'usure, celui qui a été contaminé ne se soit usé que vers la surface extérieure (là où la concentration des impuretés est importante), alors que l'autre s'est usé dans la masse avec création d'une porosité plus importante accessible au gaz.

Nous verrons cependant que cette hypothèse semble infirmée par le fait que les aires B.E.T. de deux graphites amenés au même degré d'usure, l'un contaminé et l'autre non, sont identiques aux erreurs de mesures près. Il semble donc que la porosité du graphite non contaminé n'est pas supérieure à l'autre.

Cette diminution de réactivité par purification peut être due d'ailleurs simultanément à deux facteurs :

a) diminution de l'effet catalytique des cendres éliminées par le traitement aux composés fluorés

b) modification de la structure cristalline du graphite dont le degré de graphitisation aurait augmenté.

Dans l'air les essais après purification donnent les résultats suivants :

Tableau XVII

Température	Vitesses $\% \cdot h^{-1}$	
	10211	8202
500°	0,0017	0,0014
550°	0,015	0,015

Après ces mesures les échantillons ont été de nouveau purifiés par un traitement identique, après lequel les vitesses suivantes ont été trouvées.

A) ESSAI AVEC LE GAZ CARBONIQUE.

Tableau XVIII

Température	Vitesse $\% \cdot h^{-1}$					
	8202	10209	10211	8196 E	8196 B (contaminé)	10209 (contaminé)
750°	0,0011	0,00042	0,0011	0,0009	0,0006	0,0004
800°	0,003	0,0018	0,005	0,0037	0,0021	0,0021
850°	0,007	0,008	0,012	0,014	0,0070	0,0088

Les rapports aux vitesses initiales sont dès lors les suivants :

Tableau XIX

Température	Vitesses en $\% \cdot h^{-1}$			
	8202	10209	10211	8196 E
750°	23	21	15	32
800°	40	18	13	38
850°	94	35	28	44

On constate :

a) que les vitesses de réaction ont encore diminué ;

b) que pour les graphites contaminés, l'un (10209) a retrouvé une réactivité du même ordre que celle du même graphite non contaminé, alors que l'autre (8196 B) garde une réactivité sensiblement plus faible, ce qui semble venir confirmer notre hypothèse explicative de la différence de réactivité entre deux graphites identiques après purification, l'un ayant été contaminé et l'autre non ; en effet, le graphite 10209 a été contaminé pendant 18 h par immersion dans une solution de Na_2CO_3 et l'on peut penser que la contamination a intéressé une surface plus importante dans ces conditions, que dans le cas d'un simple contact avec de la cendre. Or c'est précisément ce graphite qui après purification retrouve la même réactivité que le graphite identique non contaminé⁽¹⁾.

B) ESSAI AVEC L'AIR.

Tableau XX

Température	Vitesses en $\% \cdot \text{h}^{-1}$	
	10211	8202
500°	0,00047	0,00094
550°	0,0055	0,00975

CONCLUSION

Il est très difficile de saisir l'acte chimique pur de combustion du graphite, puisqu'il est perturbé par un certain nombre de facteurs dont l'un des plus importants est l'influence catalytique, qui ainsi que nous venons de le voir est considérable ; la structure cristalline des échantillons constituée également une difficulté, car ce que l'on appelle graphite artificiel n'est en réalité que la juxtaposition de cristallites de graphite dans une masse qui sert de liant et nous ne savons pas comment le degré de graphitisation a varié au cours des traitements de purification.

(1) On a porté sur les graphiques n° 21 et 22 $\log V$ pour les différentes températures avant et après chaque purification.

QUATRIÈME PARTIE

MESURE DES AIRES B. E. T. ET DES RÉPARTITIONS DE PORES

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES AIRES B. E. T.

Le principe de la méthode de mesure des aires B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller (1938)) est maintenant classique, nous ne la rappellerons que sommairement.

Le produit dont on veut mesurer la surface est placé dans une enceinte initialement vide et que l'on maintient à une température déterminée et constante. On envoie ensuite dans cette enceinte des volumes croissants de gaz, dont le produit adsorbe une certaine quantité fonction de la pression relative p/p_0 , p étant la pression d'équilibre dans l'enceinte et p_0 la pression de vapeur saturante à la température de l'enceinte. L'on trace la courbe $v = f(p/p_0)$, v étant le volume de gaz adsorbé. Cette courbe (isotherme B.E.T.) peut affecter différentes formes. Dans de nombreux cas (graphites, cokes, gels de silice ou d'alumine) cette isotherme, dit en S, présente trois parties distinctes en partant des faibles pressions :

a) Une partie ascendante à concavité tournée vers l'axe des p/p_0 , où v croît très rapidement.

b) Une partie rectiligne faiblement inclinée, parfois même pratiquement horizontale. Le point de raccordement de cette partie rectiligne avec la partie précédente est appelée point B.

c) Une partie ascendante à concavité tournée vers l'axe des v à variation rapide ; cette 3e partie coupe avec une courbure plus ou moins accentuée la droite $p/p_0 = 1$.

Si l'on procède maintenant à l'opération inverse, c'est-à-dire si en partant de la saturation on extrait des volumes croissants de gaz de l'enceinte, on constate que si l'on ne repasse pas par les mêmes points : on obtient une courbe dite isotherme de désorption située au-dessus de l'isotherme d'adsorption, mais qui rejoint la courbe d'adsorption et forme avec elle une boucle d'hystérèse.

Nous verrons plus loin que cette courbe de désorption est utilisée pour la détermination de la structure poreuse.

Brunauer, Emmett et Teller ont montré que le point B correspond à l'adsorption sur la surface du corps étudié d'une couche monomoléculaire, que la partie rectiligne correspond à la superposition de plusieurs couches et la dernière partie au remplissage des capillaires formés par les pores revêtus intérieurement de une ou plusieurs couches de gaz adsorbés. Il suffit de connaître la surface occupée par une molécule du gaz adsorbé pour calculer à partir de v_m le volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche. Soit S la surface B.E.T. en m^2 , v_m le volume en cm^3 d'une monocouche, a la surface en $\text{\AA}^2$ de la molécule de gaz considérée. On a évidemment :

$$\frac{S}{a \cdot 10^{-20}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22400} v_m$$

$$S = 0,269 a \cdot v_m$$

Nous avons opéré avec l'azote et surtout avec l'argon. Pour l'azote on admet généralement une surface de la molécule de $16,2 \text{ \AA}^2$ (B.E.T.) (P.L. Walker et C.C. Wright (1953)).

Pour l'argon ces auteurs admettent une aire de $13,8 \text{ \AA}^2$, ce qui donne, tous calculs faits, aux expressions des surfaces :

a) pour les surfaces à l'azote :

$$S = 4,35 v_m$$

b) pour les surfaces à l'argon

$$S = 3,71 v_m$$

L'appareil utilisé pour ces mesures (J. Bastick, Thèse 1958) comporte principalement :

- trois ballons de verre pyrex contenant l'un de l'hélium, le deuxième de l'azote, le troisième de l'argon,

- une burette graduée, avec du mercure comme liquide de garde que l'on peut mettre en communication soit avec l'un quelconque des ballons, soit avec l'enceinte contenant le corps dont on veut mesurer la surface, ou bien avec le circuit du thermomètre à gaz,

- l'enceinte de mesure comprenant une ampoule où l'on place le produit en expérience, une jauge de MacLeod, et un manomètre à mercure,

- une enceinte comprenant une ampoule placée contre l'ampoule de mesure et que l'on remplit du gaz à la pression de saturation ; cette pression p_0 est mesurée à chaque instant par un manomètre à mercure,

- un appareil producteur de vide : vide primaire avec la trompe à eau, vide poussé par une pompe à diffusion de vapeur de mercure à deux étages refoulant sur l'aspiration d'une pompe à palettes immergée dans l'huile. Ce dispositif nous permettait de mettre l'ensemble de l'appareil sous un assez bon vide de l'ordre de quelques 10^{-5} mm de Hg. L'expérience nous a montré d'ailleurs qu'un vide de 1 ou $2 \cdot 10^{-4}$ mm de Hg suffit pour l'opération.

Nous avons effectué des mesures de surface sur du graphite en grains et sur des couronnes cylindriques. Dans le premier cas, les grains sont tassés dans la partie renflée de l'ampoule. Dans le cas des cylindres, nous plaçons au centre de la couronne un cylindre de pyrex soudé, afin de diminuer le volume mort.

Nous avons été amené à remplacer l'azote par l'argon pour la raison suivante : les volumes de gaz adsorbés sont déterminés par différence entre le volume total introduit dans l'enceinte de mesure et le volume mort, volume que l'on détermine avant l'expérience en introduisant un gaz non adsorbable à cette température : l'hélium. Or les graphites ont des surfaces faibles : il s'ensuit que le volume mort est important par rapport au volume adsorbé, ce qui diminue la précision. Il est donc nécessaire de réduire le volume mort, ce volume mort étant proportionnel à la pression p_0 , nous avons utilisé l'argon qui à la température de l'azote liquide à une pression de l'ordre d'une vingtaine de cm de Hg au lieu de 76 cm pour l'azote. De plus, la molécule d'argon occupe un peu moins de place, et pour une même surface le volume d'argon est plus important que celui d'azote.

Avant chaque expérience il est nécessaire de dégazer les échantillons ; nous avons effectué un dégazage uniforme de 2 h à 550° sous le vide de la pompe à diffusion. Il est généralement admis que cette température est amplement suffisante pour débarrasser le graphite de l'eau adsorbée qui à température ambiante constitue la majeure partie des gaz adsorbés sur le graphite.

Certains auteurs dont Spalaris ont montré que sur un même graphite dégazé à différentes températures la surface B.E.T. mesurée ensuite ne variait pratiquement plus une fois que la température de dégazage dépassait 500° . D'autres auteurs dont Gulbransen et Andrew (1952) ont montré que pour débarrasser le graphite de son oxygène il fallait des températures bien supérieures puisqu'on recueillait encore des gaz (CO) entre 575° et 1000° . Mais il s'agit là d'oxygène qui à ces températures ne peut être vraisemblablement que chimisorbé en monocouche, ce qui n'altère pas de façon sensible les aires B.E.T., les molécules d'argon forment alors des couches superposées au-dessus de la couche d'oxygène chimisorbé.

Afin de comparer les résultats obtenus par mesure des aires B.E.T. par adsorption d'azote d'une part et par adsorption d'argon d'autre part, nous avons effectué cette mesure sur un corps de surface moyenne ($20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ) dont on pouvait mesurer la surface avec une bonne précision à l'azote, mais dont la surface n'était cependant pas trop importante pour ne pas rendre nos mesures trop longues.

La détermination de v_m volume de gaz adsorbé au point B correspondant à une monocouche est théoriquement très simple, le point B étant le point de raccordement entre la partie rectiligne et la partie ascendante à concavité tournée vers l'axe de p/p_0 . Pratiquement cependant cette détermination du point B sur la courbe $v = f(p/p_0)$ est fort imprécise. Il est préférable d'utiliser une transformée de la courbe $v = f(p/p_0)$. La théorie montre que entre $p/p_0 = 0,05$ et $p/p_0 = 0,3$ environ, l'équation de l'isotherme peut se mettre sous la forme :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p/p_0$$

c étant une constante fonction de la chaleur d'adsorption.

Il suffit donc de tracer la courbe : $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ en fonction de p/p_0 .

On obtient effectivement une droite avec une très bonne approximation. Si les mesures sont soignées, les points s'alignent presque parfaitement et l'erreur sur la pente de cette droite est minime. Cette droite a pour pente $\frac{c - 1}{v_m c} = \alpha$ et pour ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m c} = \beta$.

On en tire immédiatement $v_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$

Disons enfin un mot de la qualité des trois gaz utilisés pour ces mesures :

a) l'hélium importé des Etats-Unis nous est fourni par la Compagnie "Air Reduction" de New-York. Sa purification est simple : le ballon est rempli lentement d'hélium (3 litres en 2 h environ, l'hélium passant sur du charbon actif plongé dans l'air liquide : tous les gaz sauf l'hélium sont adsorbés.

b) l'azote est la qualité "R" de l'Air Liquide (teneur en $\text{O}_2 < 0,002 \%$, teneur en $\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$). On en remplit le ballon à la même vitesse que pour l'hélium, les traces d'eau qu'il peut contenir sont condensées dans un piège à mélange carboglace-acétone.

c) l'argon est la qualité "T" de l'Air Liquide à 99,995 %. On en élimine les traces d'eau de la même façon que pour l'azote.

Nous avons fait sur un échantillon de coke mis à notre disposition par Mme Bastick une première détermination d'aire B.E.T. par l'argon, une deuxième à l'azote et enfin une nouvelle par l'argon.

Nous avons trouvé :

1ère détermination :	19,7	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	(argon)
2e	"	20,3	" (azote)
3e	"	19,95	" (argon)

Si l'on adopte pour l'argon une valeur moyenne de $19,85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ on voit que l'erreur relative entre les déterminations à l'argon et à l'azote est de $\frac{45}{2000} = 2,25 \%$, ce qui est tout à fait acceptable pour les mesures de surface B.E.T.

CHAPITRE II

ÉVOLUTION DES AIRES B.E.T. AU COURS DES ESSAIS DE CARBOXYRÉACTIVITÉ ET D'OXYRÉACTIVITÉ

Nous avons suivi pour un certain nombre de graphites l'évolution des aires B.E.T. en fonction de l'usure. Il faut signaler un fait curieux déjà relevé par de nombreux auteurs et que nous avons retrouvé très nettement et de façon générale pour tous les graphites à n'importe quel degré d'usure quand nous mesurons la surface par adsorption d'argon. La partie théoriquement rectiligne présente vers les $p/p_0 = 0,38$ une espèce de marche, c'est-à-dire une augmentation assez brutale du niveau de palier. Ce phénomène rapporté par Malherbe (1951), Corrin (1951), Polley, Schaeffer et Smith (1946) dans le cas d'adsorption d'argon sur des charbons sud-africains, des noirs de carbone ou du graphite est assez mystérieux. Personne à notre connaissance n'en a donné d'explication satisfaisante. Malherbe l'attribue au remplissage simultané de pores dont le diamètre correspond à la pression relative. Mais ainsi que le font observer P.L. Walker, J.R. et C.C. Wright (1953) cette explication n'est pas très convaincante, car ce phénomène ne se retrouve pas dans le cas de l'adsorption d'azote. De plus ce phénomène est très constant : on l'a constaté pour tous les graphites étudiés et quelle que soit leur usure : il serait assez surprenant que tous ces graphites aient tous dans la distribution de leurs pores un même maximum et ceci à tous les degrés d'usure.

La surface initiale des différents graphites mesurée sur des cylindres vierges est assez variable suivant les échantillons : nous trouvons pour les cinq graphites qui seuls ont été étudiés :

Tableau XXI

Graphite	Aire ($m^2 \cdot g^{-1}$)
6956	0,64
8196	0,36
8202	0,23
10209	0,35
8194	0,49

Nous observons :

1) que les graphites de forte surface spécifique (6956 et 8194) ont une densité apparente faible (1,62 et 1,60) et que ceux à faible surface spécifique ont une densité apparente plus élevée :

8202	1,70
10209	1,75

Il y a toutefois une exception pour le 8196 dont la densité apparente est très faible (1,56) et la surface spécifique faible également, ce qui peut laisser supposer qu'il présente une porosité moins fine que les autres.

2) que les réactivités ne sont en aucune façon proportionnelles aux surfaces B.E.T. initiales ; si l'on classe les graphites considérés par surface B.E.T. initiale croissante et qu'on indique en regard les temps nécessaires pour obtenir $800^\circ C$ à une usure de 5 % nous obtenons le tableau suivant :

Tableau XXII

Graphites	Aires (m ² . g ⁻¹)	Temps (h)
8202	0,23	27
10209	0,35	97
8196	0,36	25
8194	0,49	76
6956	0,64	100

On peut calculer également le rayon moyen des pores de la façon suivante : soit V le volume en cm³ d'argon adsorbé à saturation calculé à 0° sous 76 cm de mercure ; la densité de l'argon solide qui remplit tous les pores est de 1,51, le volume réel de l'ensemble des pores est alors

$$\frac{40 \text{ V}}{22400} \quad 1,51$$

Si l'on suppose que tous les pores sont cylindriques, le volume de ces pores est relié au rayon moyen et à la surface extérieure de ces cylindres par la relation

$$r_m = \text{rayon moyen} = \frac{23,7 \text{ V}}{A}$$

r_m en Å V en cm³ A en cm²

V est assez peu précis étant donné que la courbe v en fonction de p/p₀ croît très rapidement aux environs de p/p₀ = 1.

Néanmoins en faisant ce calcul, l'on trouve les rayons moyens suivants :

Tableau XXIII

Graphites	r _m (Å)
8202	96
10209	162
8196	83
8194	98
6956	120

Si l'on met à part les graphites 8202 et 10209 qui contiennent du noir de fumée thermique (thermal carbon black), nous constatons que dans chaque catégorie la réactivité initiale augmente quand le rayon moyen diminue : 8202 est plus réactif que 10209 ; 8196 l'est plus que 8194 qui l'est lui-même plus que 6956.

Nous avons effectué à titre de comparaison un calcul identique pour le coke qui nous a servi pour l'étalonnage de nos mesures d'aires B.E.T. à l'argon.

On trouve avec l'argon un rayon moyen r_m = 15 Å et avec l'azote un rayon moyen r_m = 16 Å .

La porosité du coke est donc en moyenne sensiblement plus fine que celle du graphite, ce qui se traduit d'ailleurs sur l'isotherme par le fait que dans le cas du graphite sa dernière partie monte beaucoup plus rapidement.

Nous avons suivi au cours de l'usure dans CO₂ à 800° les variations de surface de quelques-uns des graphites étudiés ; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau XXIV

Graphite n°	Usure (%)	Vitesse (%.h ⁻¹)	Surface (m ² .g ⁻¹)	r _m (Å)
6956	0	0,047	0,64	120
	6,8	0,072	0,48	77
	10,35	0,07	0,64	-
	16	0,095	1,01	45
	19,5	0,08	0,96	52
	26	-	1,32	-
8196	0	0,2	0,36	83
	5	0,26	1,07	50
	11	0,18	1,21	58
	14,8	0,16	1,53	35
	20,2	0,24	1,44	42
	30,8	0,24	1,69	42
	39	0,26	1,52	63
8202	0	0,2	0,23	96
	4,9	0,18	0,66	47
	9,6	-	0,88	51
	14,7	-	1,13	70

Les évolutions des surfaces et des vitesses sont représentées sur les graphites correspondants (figure 12 à 14).

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

Le graphite 8196 a une surface B.E.T. initiale de 0,36 m².g⁻¹ et une réactivité initiale de 0,20 %.h⁻¹, alors que le graphite 6956 a une surface B.E.T. initiale de 0,64 m².g⁻¹ et une réactivité initiale de 0,047 %.h⁻¹ ; de même le graphite 8202 de forte réactivité initiale 0,23 m².g⁻¹ et 0,21 %.h⁻¹. Ceci confirme que la valeur absolue de la surface B.E.T. initiale est sans influence apparente sur la vitesse de réaction.

Considérons maintenant une usure de 10 % environ. La surface B.E.T. du 6956 n'a pas varié sensiblement, celle du 8196 qui atteint 1,07 m².g⁻¹ a été multipliée environ par 3, celle du 8202 de 0,88 m².g⁻¹ a été multipliée par 4. A 20 % d'usure la surface du 6956 n'est multipliée que par un facteur de 1,5 (1 m².g⁻¹ environ), alors que la surface du 8196 (1,44 m².g⁻¹ a quadruplé). Il semble donc que :

1) la réactivité initiale pour des graphites différents n'est pas proportionnelle à la surface et, lorsqu'on classe les surfaces et les réactivités par valeurs croissantes, les ordres dans lesquels on est ainsi amené à ranger les graphites ne correspondent pas.

2) pour un même graphite, la réactivité n'est pas proportionnelle à la surface. En particulier entre 0 et 10 % d'usure, les graphites dont la surface se développe beaucoup ne manifestent pas un accroissement de réactivité proportionnel.

3) par contre, il semble que les graphites à forte réactivité initiale sont caractérisés par une aptitude à développer une grande surface (8196 et 8202), alors que les graphites de faible réactivité ne développent que faiblement leurs surfaces (6956).

Le rayon moyen r_m subit d'abord corrélativement avec l'augmentation d'aire B.E.T. une diminution très nette, ce qui tend à prouver qu'au début de l'usure nous assistons à une augmentation de la surface très rapide par débouchage d'un grand nombre de pores très fins qui représentent une surface considérable. Ensuite le rayon moyen augmente de nouveau, c'est la deuxième phase de la réaction au cours de laquelle les pores très fins ainsi créés s'agrandissent, l'aire B.E.T. demeurant pratiquement constante. Nous retrouvons ici des résultats analogues, quoique à une échelle moindre, à ceux que M. le Professeur Guérin et ses élèves (Marthe Bastick, Hosti, Moutach) ont

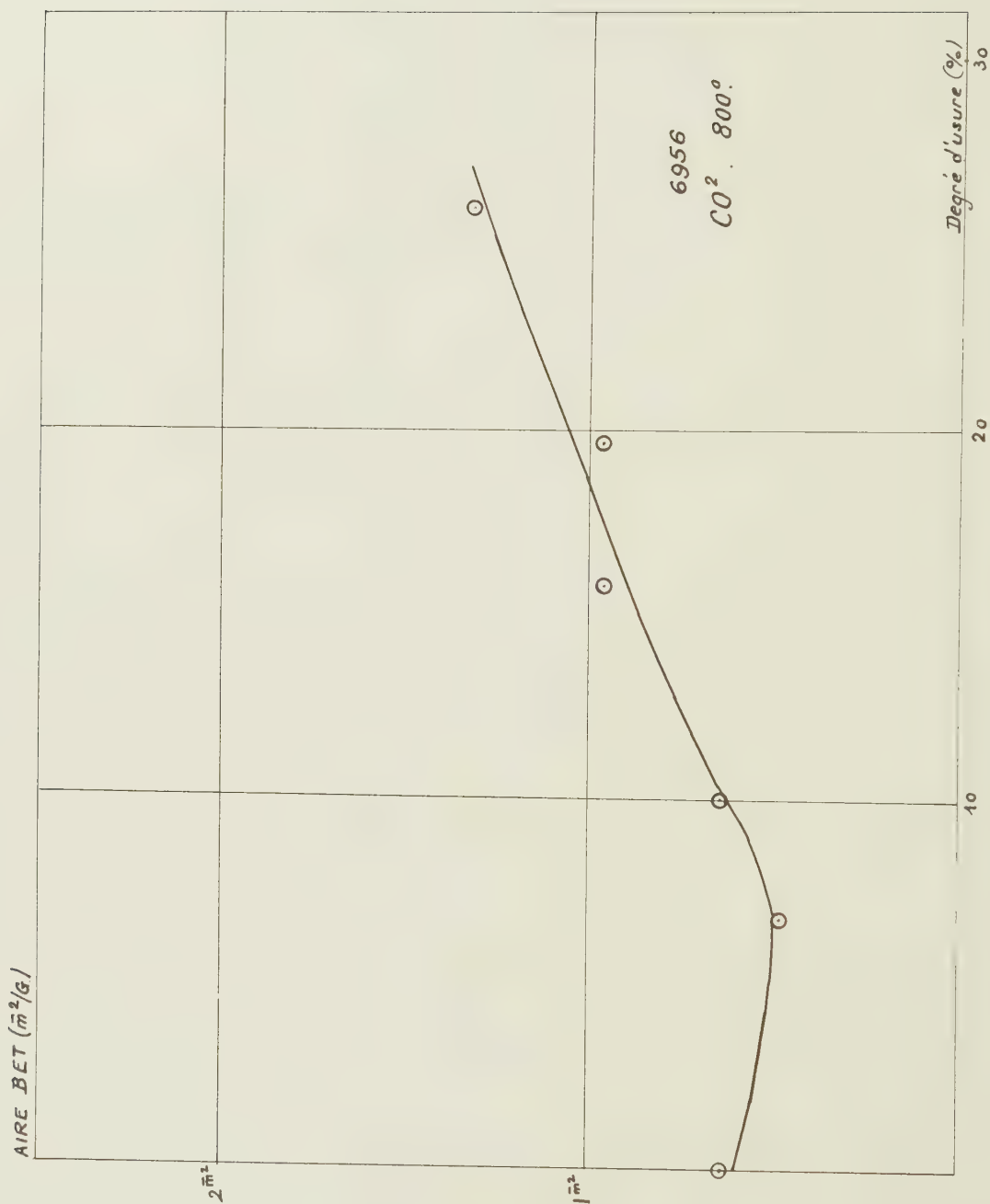


Fig. 12

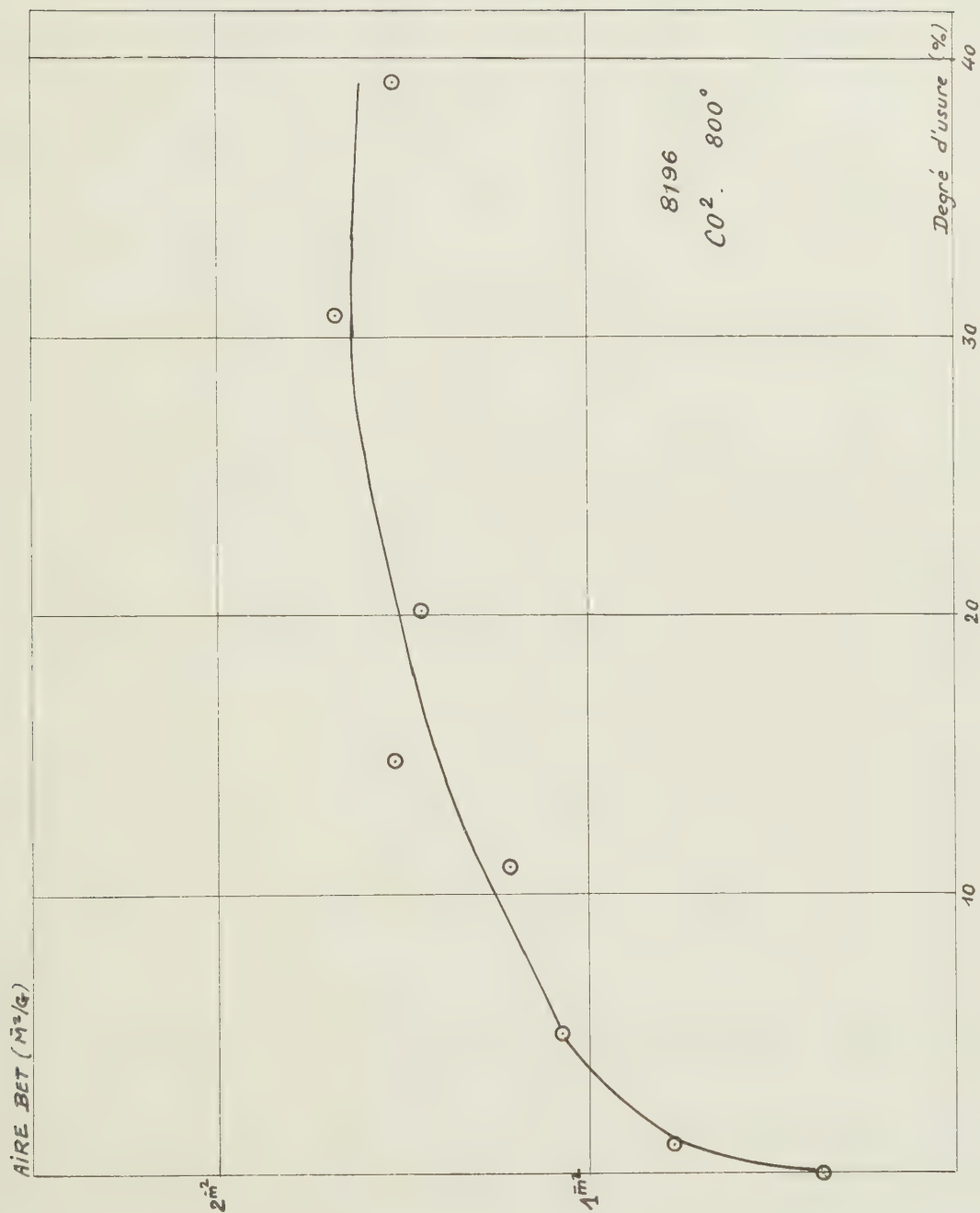


Fig. 13

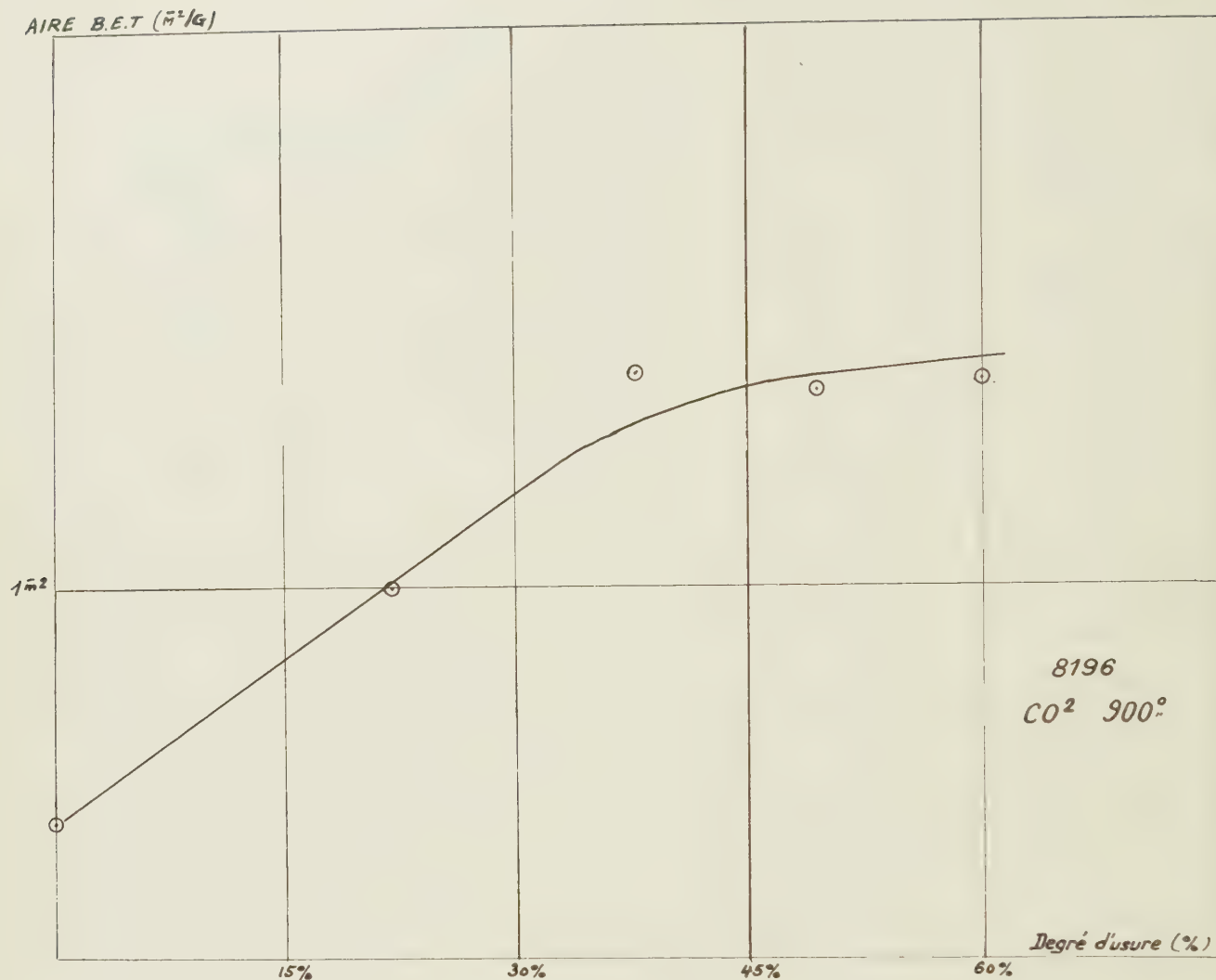


Fig. 14

constaté pour les cokes : non proportionnalité de la réactivité à la surface B.E.T., augmentation très rapide de la surface dans les premiers stades de la réaction par débouchage de petits pores, puis ensuite état stationnaire ou décroissance de cette surface.

Nous avons effectué également quelques mesures de surface sur des échantillons identiques (couronnes cylindriques) de graphite 8196 usés cette fois-ci à la température de 900°. Nous avons procédé à un essai d'usure jusqu'à 62 % environ, qui nous a par ailleurs permis de constater que l'échantillon gardait ses dimensions géométriques initiales, tout en devenant après 30 % d'usure, environ, extrêmement friable ; il donne alors par simple pression une fine poussière. Nous avons pu néanmoins en mesurer l'aire B.E.T. et voici les résultats trouvés comparés à ceux obtenus à 800° :

Tableau XXV

Usure (%)	Aires B.E.T. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	900°	800°
0	0,36	0,36
5,25	-	1,07
11,15	-	1,21
14,8	-	1,53
20,25	-	1,45
22,0	1,13	-
30,8	-	1,69
37,8	1,58	-
39,2	-	1,52
61,6	1,55	-

A 800° comme à 900°, on constate que lorsque l'usure croît, les surfaces semblent tendre vers une limite, 1,5 ou 1,6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Par contre la limite est plus vite atteinte à 800° (dès 15 % d'usure) qu'à 900° puisqu'à 22 % on n'observe qu'une aire de 1,13 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Nous avons mesuré également la surface de l'échantillon de graphite 6956 usé à 1000° à la thermobalance.

L'aire B.E.T. du graphite vierge en grains est la même que sur cylindres : 0,66 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous trouvons à 22 % d'usure à 1000° une aire B.E.T. de 1,4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Dans le cas de la réaction avec l'oxygène les résultats sont assez voisins ainsi que le montrent ces deux tableaux comparatifs.

Tableau XXVI

Graphite n° 8196

Usure (%)	Aires B.E.T. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	CO ₂ 800°	Air 525°
0	0,36	0,36
5,25	1,07	-
8,1	-	1,42
11,05	1,21	-
14,8	1,53	-
17,2	-	1,24
20,2	1,44	-
25	-	1,22
30,8	1,69	-
33,8	-	1,195
39,2	1,52	-

Tableau XXVII
Graphite n° 6956.

Usure (%)	Aires B.E.T. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	CO ₂ 800°	Air 525°
0	0,64	0,64
6,4	0,48	-
7,17	-	0,75
10,35	0,64	-
13,9	-	0,70
15,8	1,01	-
19,5	0,90	-

Il semble d'après ces tableaux que les grandeurs relatives des aires développées sont caractéristiques du graphite : le graphite 8196 qui développe des surfaces plus grandes dans CO₂ en développe aussi de plus grandes dans l'air. D'autre part, alors qu'avec CO₂ la surface tend à se stabiliser lorsqu'on atteint 15 % d'usure, avec l'air la surface passe par un maximum pour une usure de 8 à 10 %, puis semble décroître ensuite assez sensiblement. Un autre fait intéressant est que les surfaces correspondant à des usures égales sont identiques pour deux graphites du même type dont l'un a été contaminé et l'autre pas : les graphites sont de la même origine et ont la même aire. Ils ne diffèrent que par la présence dans l'un d'atomes étrangers en plus grand nombre.

On peut imaginer qu'il y a en surface un certain nombre d'atomes de carbone, qui ont une aptitude particulière à réagir ; ce sont peut-être précisément les points à proximité desquels existent ces atomes étrangers. Cette théorie des sites a été particulièrement développée par Sabri Ergun (1956). Il est bien évident que dans ces conditions deux graphites de même surface peuvent avoir des réactivités fort différentes suivant la concentration en surface de ces sites préférentiels.

CHAPITRE III

CALCUL DE RÉPARTITION DES PORES

La méthode de calcul de répartition des pores due à Barret, Joyner et Halenda (1951) et modifiée par Pierce (1953) est appliquée couramment au laboratoire de M. le Professeur Guérin pour l'étude de la structure poreuse des coques.

Nous avons tenté d'appliquer cette méthode pour suivre la répartition des pores du graphite en cours d'usure.

Rappelons-en brièvement le principe et les détails de calcul. On utilise l'isotherme de désorption de l'azote sur le corps étudié. Il est généralement admis que l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée pendant la désorption est déterminée par deux mécanismes:

- 1) une adsorption physique sur les parois du pore qui serait la même que sur une surface plane,
- 2) une condensation capillaire à l'intérieur des pores.

Au moment où $p/p_0 = 1$ tous les pores sont remplis du gaz condensé réparti en deux fractions : l'une constituant le film adsorbé sur leur surface, l'autre remplissant les capillaires internes.

On suppose d'autre part que tous les pores sont cylindriques et que l'équation de Kelvin qui relie le rayon du capillaire au rapport p/p_0 est valable même pour les pores les plus fins.

$$r_k = - \frac{2 \sigma V}{\log p/p_0 RT}$$

σ étant la tension superficielle

V le volume moléculaire du gaz condensé

Le calcul s'effectue de la façon suivante :

On part de l'échantillon à l'équilibre sous une pression p_0 . Pour le premier élément de volume désorbé ΔV , on suppose que le volume du capillaire interne est désorbé des pores les plus grands, le rayon de ce capillaire r_k est calculé à partir de la pression relative à laquelle on est parvenu après désorption de ΔV en utilisant l'équation de Kelvin ; pour l'azote $r_k = \frac{4,14}{\log p/p_0}$

A chaque pression relative le film à la paroi est constitué par n couches monomoléculaires. Les valeurs de n sont données par Pierce dans des tables.

Le rayon du pore est donc $r_p = r_k + 3,6 n$ pour l'azote, Le pore et le capillaire interne étant 2 cylindres coaxiaux, leurs volumes V_p et V_k sont liés par la relation :

$$\frac{V_p}{V_k} = R = \left(\frac{r_p}{r_k} \right)^2$$

et l'aire du pore $A_p = \frac{2 V_p}{r_p} \quad 15,5$ pour l'azote.

$$V_p \text{ en ml} \quad A_p \text{ en m}^2 \text{ et } r_p \text{ en } \text{\AA}.$$

Pour tous les éléments de volume désorbé après le premier, une correction doit être faite pour tenir compte de la diminution du nombre statistique de couches adsorbées à la paroi des pores déjà vidés. ΔV_f .

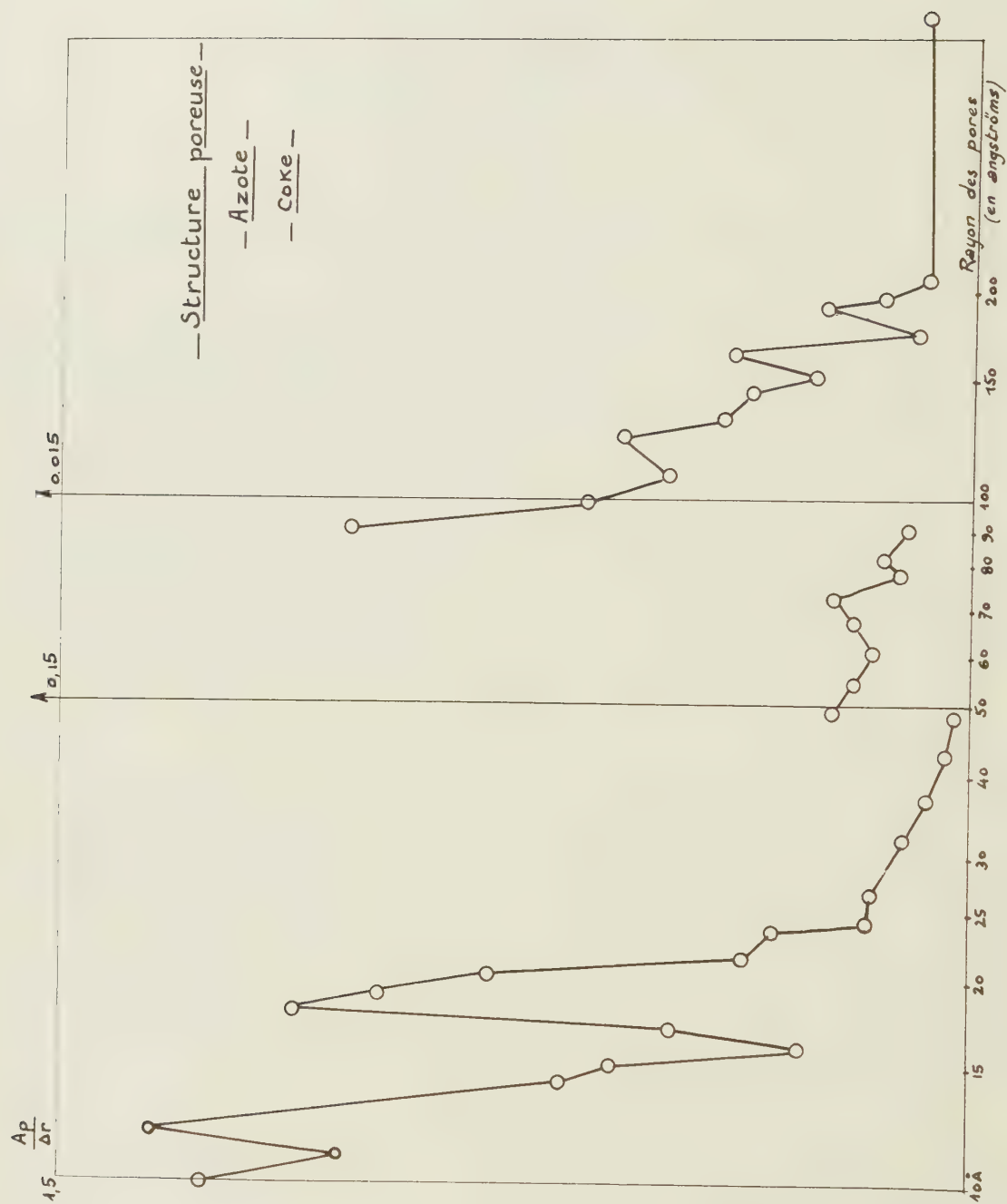


Fig. 15

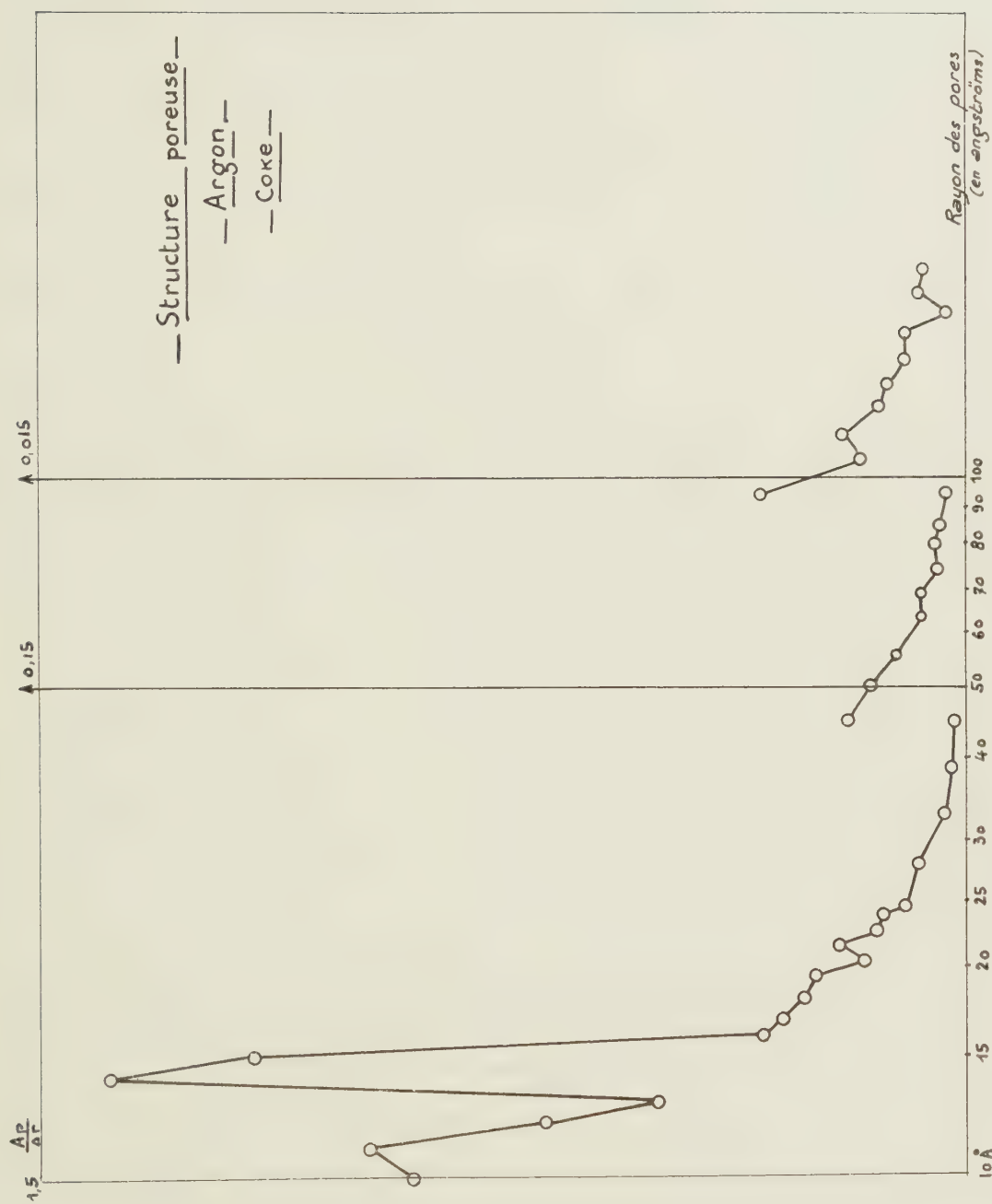


Fig. 16

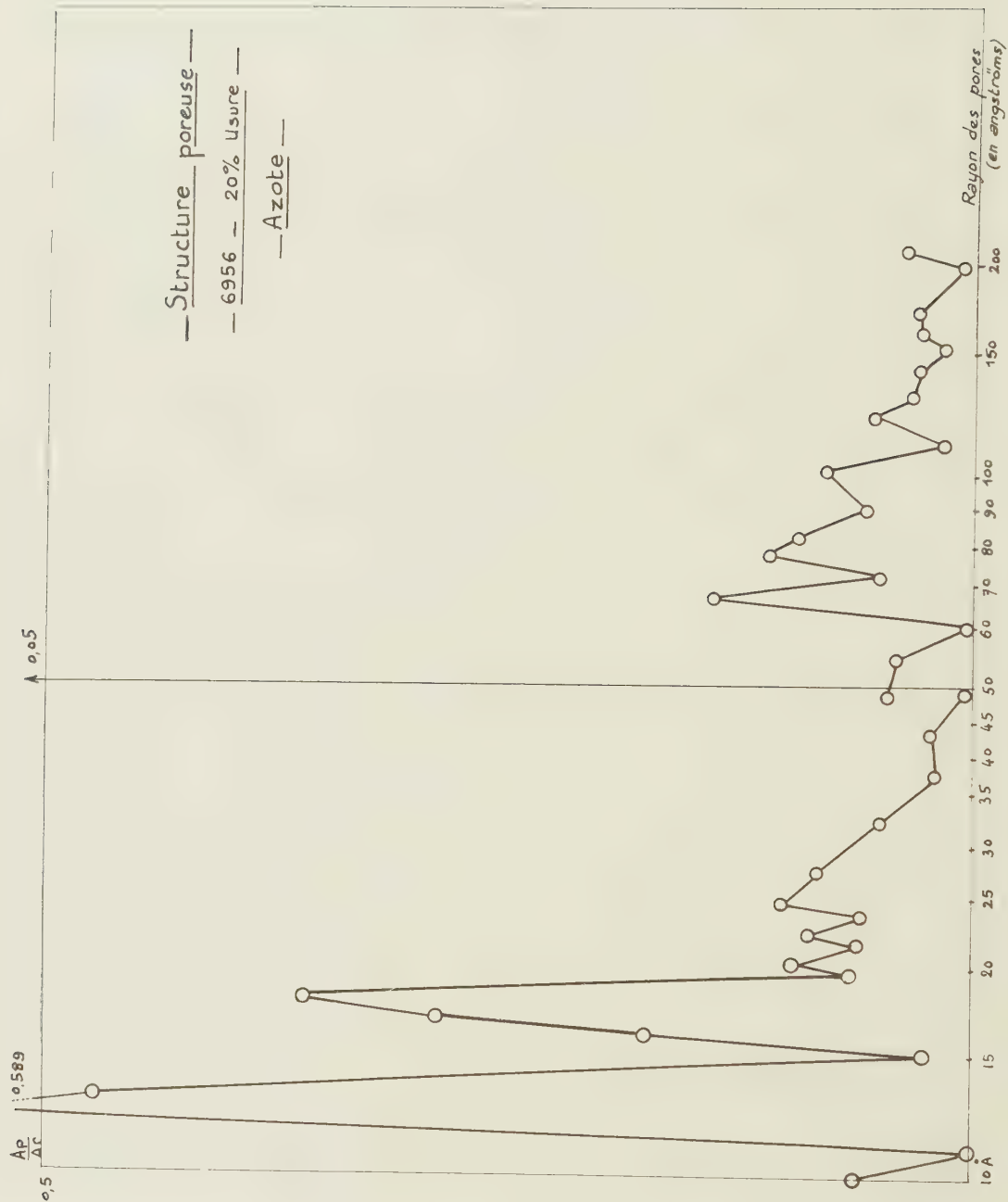


Fig. 17

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f \text{ où } \Delta V_f = \Sigma A_p \Delta n.0,23 \text{ pour l'azote.}$$

Δn est la diminution du nombre de couches.

La marche du calcul est donc la suivante :

- pour la 1ère désorption il n'y a pas de contribution du film à la paroi. V_p et A_p sont calculés comme on vient de le voir.

- pour la seconde désorption et les suivantes il y a une diminution n qui correspond à une diminution de volume.

$$\Delta V_f = \Sigma A_p \Delta n.0,23$$

Le volume du capillaire est donc

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$$

et $V_p = E \Delta V_k$ et la nouvelle surface à la paroi est donc

$$A_p = 31 \frac{V_p}{r_p}$$

et l'on continue ainsi le calcul.

Cependant pour l'argon on se heurte à une difficulté de principe : à la température de l'azote liquide, en effet, l'argon n'est pas liquide, mais solide et l'application de la loi de Kelvin est donc sujette à caution. Il nous a semblé intéressant de voir, puisque nous étions en possession d'un certain nombre de courbes de désorption, s'il était possible d'en tirer parti et de comparer les répartitions obtenues à celles de l'azote, ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été fait bien que Wright cite cette méthode.

A cet effet nous avons recalculé les constantes utilisées dans ces calculs :

$$r_k = \frac{4,41}{\log p/p_0} \quad \Delta V_f = \Sigma A_p \Delta n.0,27 \quad A_p = 21,6 \frac{V_p}{r_p}$$

Nous avons tout d'abord déterminé par comparaison les répartitions des pores du coke qui nous avait servi précédemment à étalonner notre méthode de mesure des surfaces.

Les couches différentielles où l'on porte $\frac{A_p}{\Delta}$ en fonction de r_p (A_p = surface relative à des pores de rayon compris entre r et $r + \Delta r$) sont représentées sur les graphiques 15 et 16.

Nous avons également fait cette double mesure sur le graphite 6956 usé à 20 % à 1000° dans CO_2 .

On remarquera sur les courbes que les répartitions (figure 17 et 18) sont relativement différentes, mais qu'elles ont une allure comparable caractérisée par :

- 1) une prédominance des petits pores (<30 Å de rayon)
- 2) dans la région des petits pores, on note les maxima suivants :

	Avec l'azote	Avec l'argon
Très marqués	13 Å	13 Å
	18 "	15 "
		18 "

Un autre moins net	24 Å	24 Å
--------------------	------	------

3) dans la région des pores d'un rayon supérieur à 50 Å on note un maximum pour 57 Å avec l'azote et 55 Å avec l'argon.

Une autre façon de représenter les répartition de pores consiste à indiquer dans un tableau, le pourcentage de la surface relative aux pores dont les rayons sont compris entre certaines limites. Par exemple :

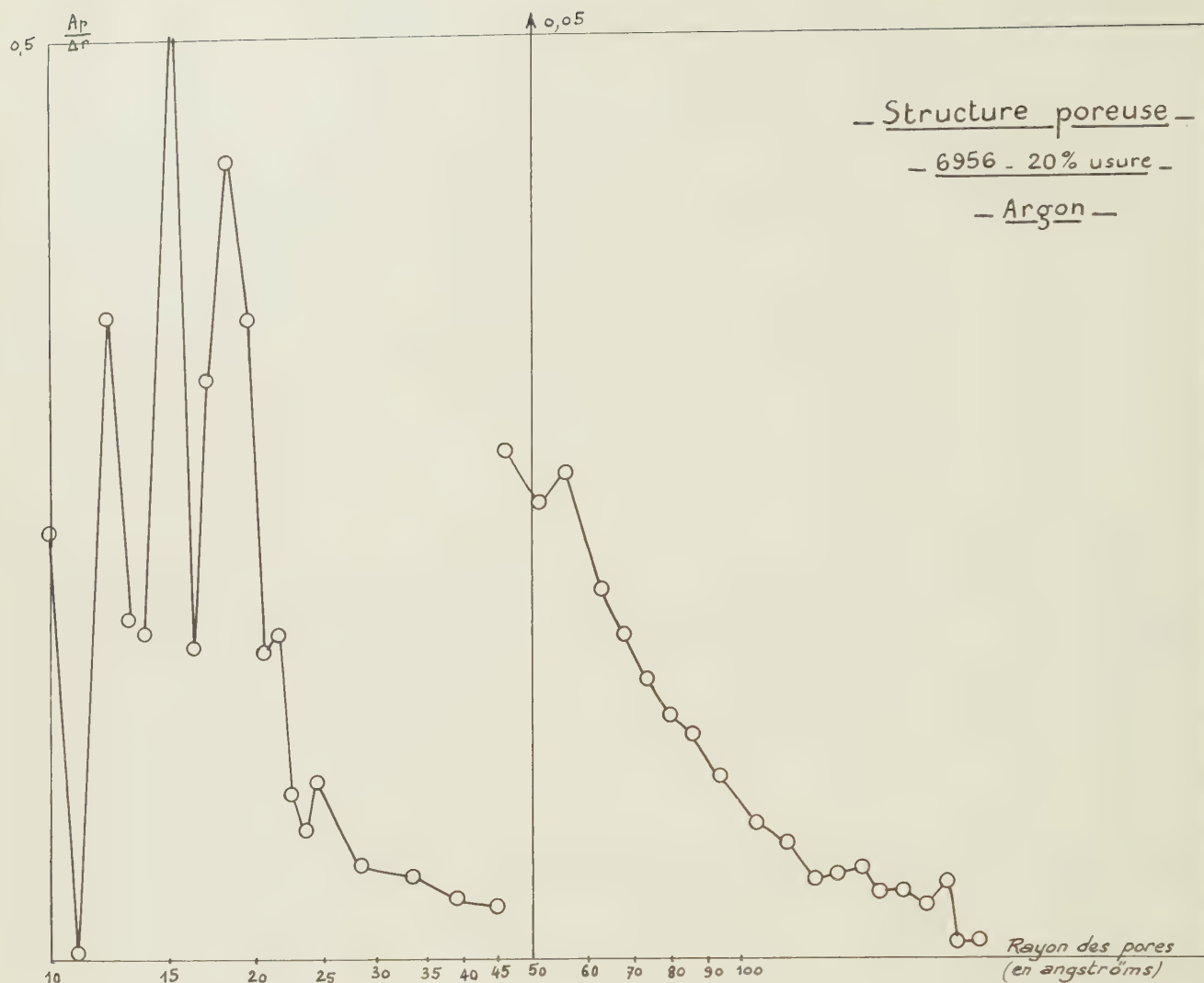


Fig. 18

Tableau XXVIII

	$r < 25 \text{ \AA}$	$25 \text{ \AA} < r < 50 \text{ \AA}$	$50 \text{ \AA} < r < 75 \text{ \AA}$	$r > 75 \text{ \AA}$
coke/azote	73	16	4	6
coke/argon	81	13	3	3
graphite/azote	42	14	2	41
graphite/argon	55	14	8	22

Ce tableau fait apparaître un certain nombre de différences qui ne sont pas énormes si l'on tient compte de la précision assez faible de telles déterminations.

On peut observer que l'accord est meilleur pour le coke que pour le graphite, ce qui est très compréhensible, la plus grosse différence est relative aux pores d'un rayon supérieur à $75 \text{ \AA}$ pour

le graphite : or c'est dans cette partie que le calcul de la répartition est le plus délicat par suite du manque de précision sur le point de raccordement exact de la droite $p/p_0 = 1$ avec l'isotherme de désorption, très rapidement ascendante.

Ces mesures toutefois confirment le fait que le graphite, dont la surface relative aux pores très fins est certes considérable, présente également une porosité supérieure à 75 Å très importante, ce que ne manifeste pas le coke et ceci à des degrés d'usure comparables de l'ordre de 20 %.

Nous avons calculé quelques répartitions d'après les isothermes de désorption d'argon dont les résultats figurent dans le tableau ci-après.

Tableau XXIX

	$r < 25 \text{ Å}$ %	$25 \text{ Å} < r < 50 \text{ Å}$ %	$50 \text{ Å} < r < 75 \text{ Å}$ %	$r > 75 \text{ Å}$ %
8202 usé à 9,6 % CO_2 à 800°	53	24	8	15
8196 vierge en grains	55	14	6	25
8196 usé à 1 % CO_2 à 800°	52	19	6	23
8196 usé à 14,8 % CO_2 800°	64	20	6	10
8196 usé à 20,2 % CO_2 800°	58	23	6	13
8196 usé à 62 % CO_2 900°	56	13	5	26
8196 usé à 8 % à 525° air	46	23	8	23
6956 vierge	58	14	6	22
6956 usé à 16 % CO_2	62	20	6	12
6956 usé à 7,2 % air	47	17	8	28

Ce tableau met en évidence plusieurs faits :

1) l'allure assez similaire des 3 graphites vierges, prédominance des pores $< 25 \text{ Å}$, faible pourcentage de pores de rayon compris entre 50 et 75 Å.

2) l'activation qui se produit au cours de l'usure et qui pour CO_2 se traduit par un débouchage des pores fins dont le pourcentage croît aussi bien pour 6956 que pour 8196 jusque vers 15 % d'usure, ce pourcentage décroît ensuite en même temps que l'importance de la tranche suivante augmente.

Pour l'air, il semble que ce phénomène soit un peu différent, c'est la tranche correspondant aux pores un peu plus gros (de rayon compris entre 25 et 50 Å) qui subit le plus d'augmentation entre 0 et 8 % d'usure.

A titre de comparaison voici quelques chiffres relatifs à un coke analogue à celui qui nous a servi à étalonner notre méthode à l'argon (Marthe Bastick (1957)). Oxydation par CO_2 à 800°C.

Tableau XXX

Usure %	$r < 25 \text{ \AA}$ %	$25 \text{ \AA} < r < 50 \text{ \AA}$ %	$50 \text{ \AA} < r < 75 \text{ \AA}$ %	$r > 75 \text{ \AA}$ %
7	91,1	6	0,6	2
16	92,1	4,4	0,8	2,4
22	92,8	4,4	0,7	2
63,3	76,3	9,4	2,8	10,6

L'allure du phénomène est la même que pour les graphites, l'ampleur en est différente en ce sens que la prédominance des pores fins se maintient beaucoup plus dans le cas des cokes, alors que pour le graphite cette prédominance est beaucoup moins nette.

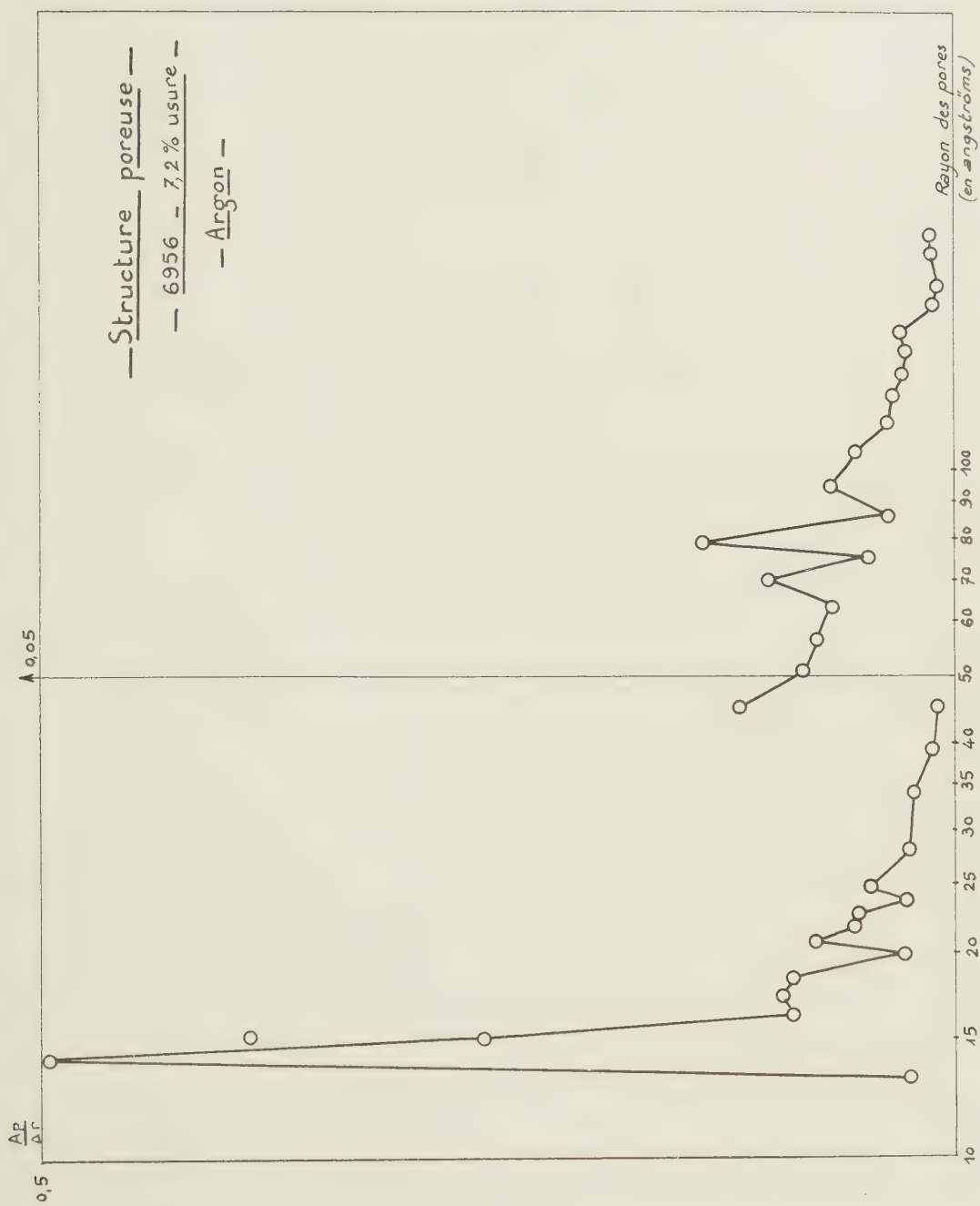


Fig. 19

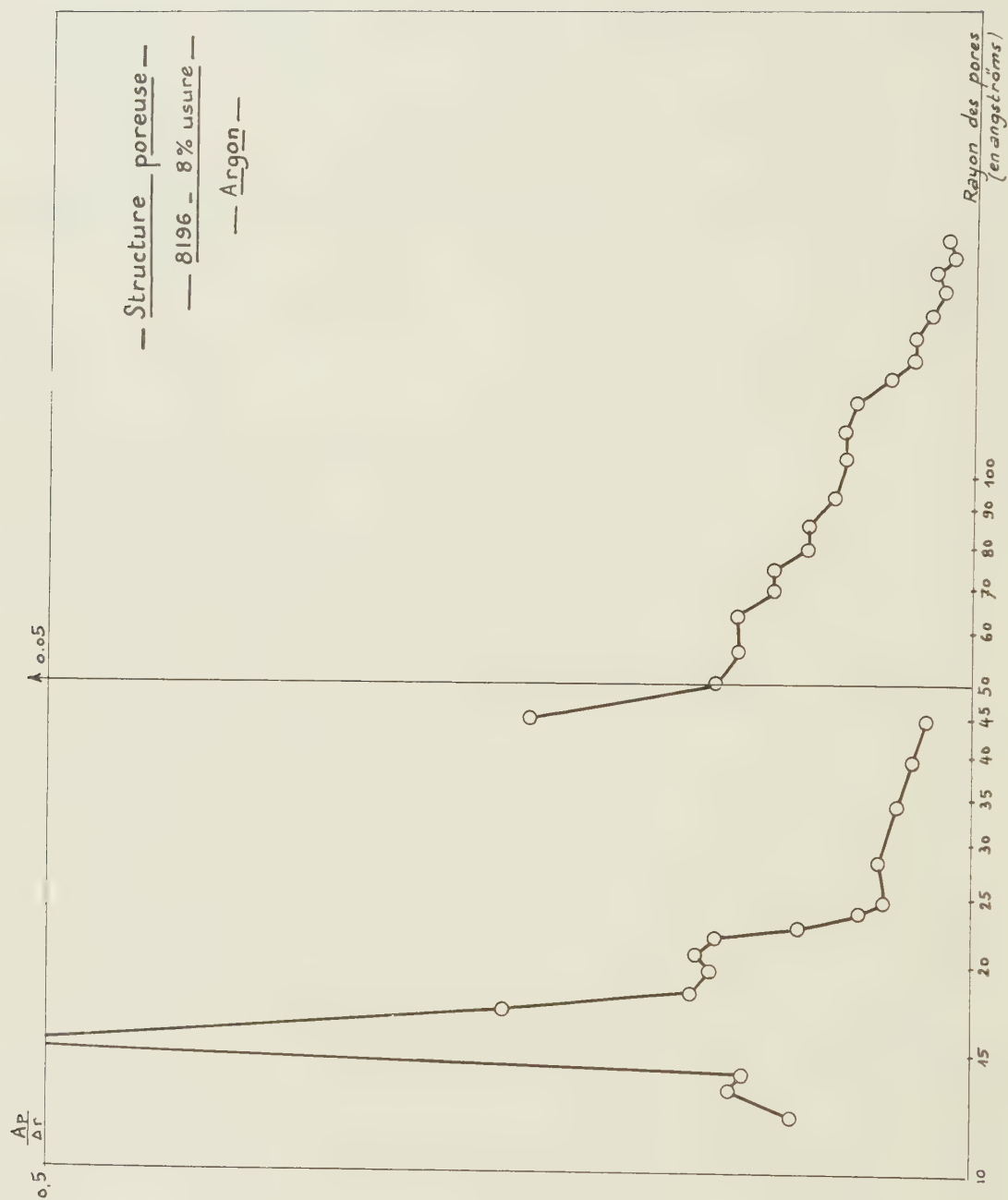


Fig. 20

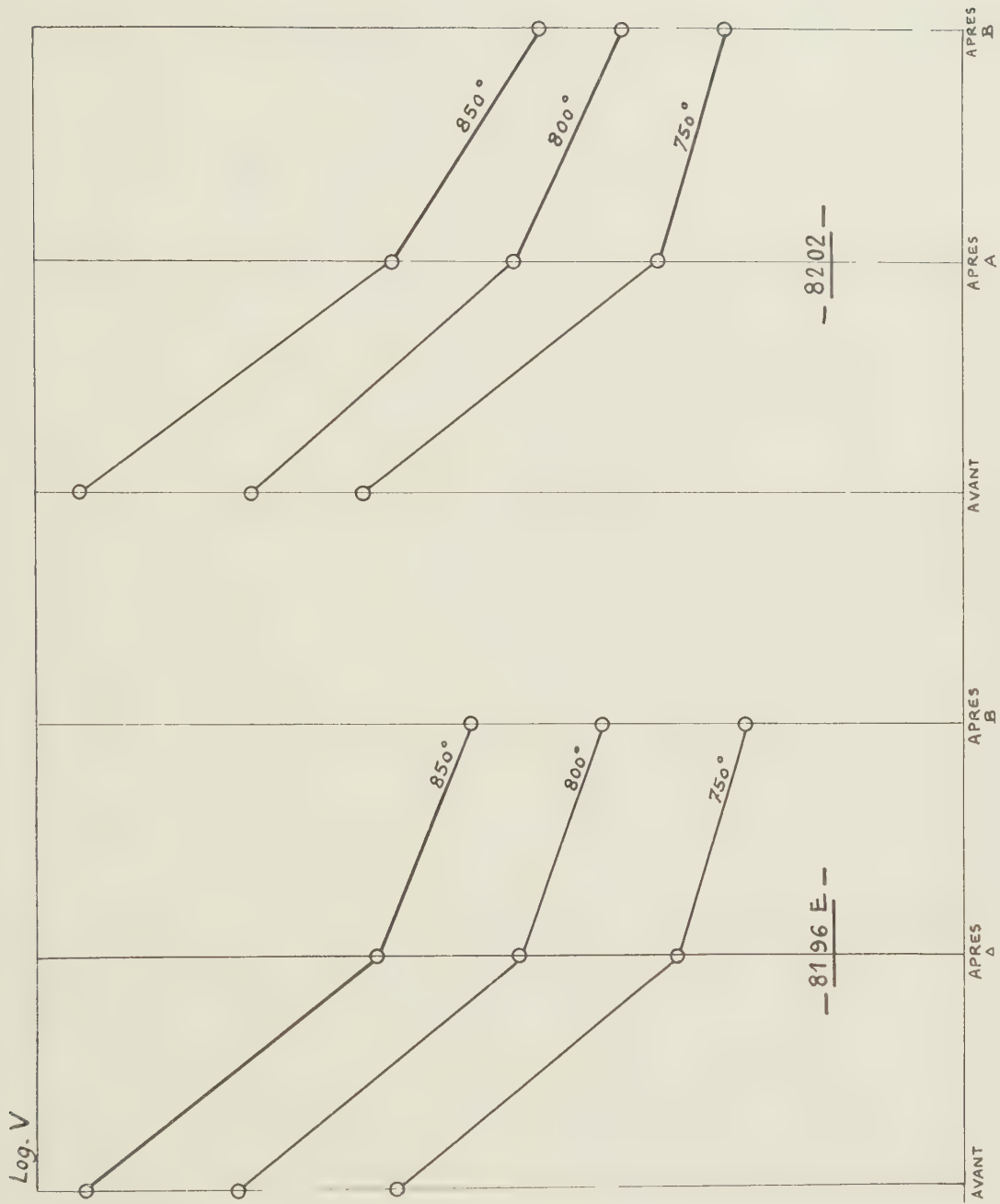


Fig. 21

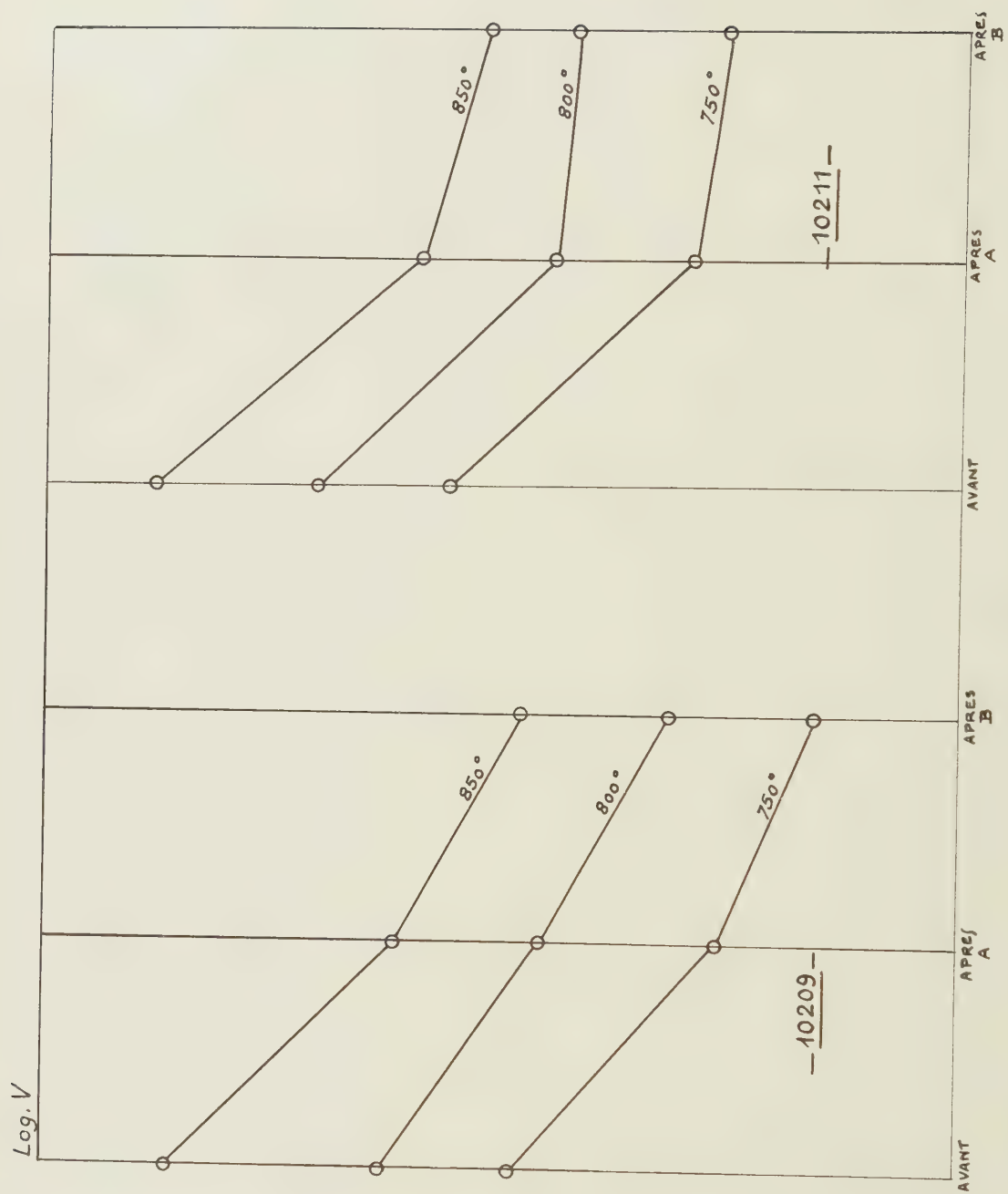


Fig. 22

CONCLUSION

L'étude entreprise initialement dans le but de comparer le comportement de différents graphites vis-à-vis de l'oxygène et de l'anhydride carbonique aux températures minima auxquelles la réaction avec ces gaz commence à être décelable nous a conduit, après avoir déterminé dans des conditions données les seuils apparents de réaction, à poursuivre des essais à des températures plus élevées de façon à tenter d'expliquer les différences de comportement de ces échantillons.

Ils nous ont suggéré les conclusions suivantes :

a) L'influence catalytique des impuretés sur la réactivité des graphites qui est classique a pu être à nouveau mise en évidence, d'une part directement en contaminant volontairement des échantillons de graphite et d'autre part indirectement par élimination progressive de ces impuretés par des traitements adéquats répétés. Il se confirme donc que lorsqu'on mesure la vitesse de réaction du graphite, soit avec l'anhydride carbonique, soit avec l'oxygène, la réactivité déterminée dépend à la fois de la surface réelle comme cela est normal pour une réaction hétérogène et de la teneur en matières minérales présentes ainsi que de la composition de ces matières minérales. Afin de reconnaître exactement l'influence du facteur surface, nous avons été amené à déterminer la structure poreuse des graphites étudiés : étendue de la surface, répartition des pores, en adaptant les méthodes utilisées au laboratoire à ces mesures de surface relativement faibles des graphites, ce qui nous a conduit à substituer l'argon à l'azote.

b) D'une façon générale on retrouve des phénomènes analogues à ceux observés dans l'étude des cokes :

- la vitesse de gazéification varie en fonction du degré d'usure des échantillons et elle n'a par conséquent de sens que si ce degré est précisé.

- le début de gazéification des échantillons est marqué par une véritable activation caractérisée par l'augmentation importante de la surface B.E.T. qui est multipliée par un facteur variant de 1,5 à 5 suivant les échantillons, le débouchage des petits pores entraînant un accroissement de la porosité fine.

Quant aux différences de comportement des graphites entre eux, elles ne paraissent pas liées uniquement aux valeurs absolues des surfaces initiales qui diffèrent notablement entre elles, mais aussi à des différences de teneurs en cendres, d'origine des cokes utilisés pour les préparer, de conditions de graphitisation, phénomènes qui se superposent les uns aux autres. Toutefois il semble que les graphites les plus réactifs soient ceux qui manifestent l'aptitude la plus grande à l'activation, caractérisée par le rapport surface maximum au cours d'usure/surface initiale.

En résumé, le comportement des graphites est analogue à celui des cokes et présente les mêmes caractéristiques à un degré toutefois considérablement moindre. Cependant, la grande sensibilité de leur réactivité au cours de l'oxydation vis-à-vis de la présence des impuretés, les rend aussi différents entre eux qu'ils peuvent l'être des cokes métallurgiques d'origines différentes.

BIBLIOGRAPHIE

- J.R. ARTHUR - Trans. Faraday Soc. 1951 47 164-78.
- E.P. BARRET, L.G. JOYNER et P.P. HALENDA - J. Amer. chem. Soc. 1951 73 373.
- M. BASTICK, J. BASTICK, M. MOUTACH et H. GUERIN - C.R. Acad. Sci. 1955 240 2524-2526.
- M. BASTICK, H. GUERIN - C.R. Acad. Sci. 1955 240 198-200.
- M. BASTICK - B.S.C. 1957 538 et 916.
- M. BASTICK, M. MOUTACH, H. GUERIN - C.R. Acad. Sci. 1956 243 1764-1766.
- J. BASTICK - Thèse Nancy 1958.
- BONNETAIN - Thèse Nancy 1958.
- BOULANGIER - Thèse Nancy 1957.
- S. BRUNAUER, P.M. EMMETT, E. TELLER - J. amer. chem. Soc. 1938 60 309.
- P. CORNUAULT - Industrial Carbon and Graphite Conference London 1957.
- M.L. CORRIN - J. amer. chem. Soc. 1951 73 4061.
- L.M. CURRIE, V.C. HAMISTER, H.G. MAC PHERSON - International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy 1955 8/P/534.
- X. DUVAL - J. Chim. Phys. 1947 44 296. Ibid. 1950 47 339.
- S. ERGUN - J. phys. Chem. 1956 60 480.
- J. GADSBY, C.N. HINSHELWOOD et K.W. SYKES - Proc. Roy. Soc. London 1946 A 187 129-151.
- J. GADSBY, F.J. LONG, SLEIGHTHOLM, K.W. SYKES - Proc. Roy. Soc. London 1949 A 193 357.
- H. GUERIN, M. MOUTACH - C.R. Acad. Sci. 1954 239 276-278.
- H. GUERIN, L. HOSTI - C.R. Acad. Sci. 1952 235 1400.
- E.A. GULBRANSEN, K. ANDREW Ind. Eng. Chem. 1952 44 1039, Ibid. 1045-1048.
- HOYNANT - Thèse Nancy 1959.
- W.L. KOSIBA, G.J. DIENES - Proceedings of the French-American Conference on Graphite. Reactors Brookhaven 1957.
- J.M. KUCHTA, A. KANT, G.H. DAMON - Ind. Eng. Chem. 1952 44 1559.
- R. MAGRONE - Thèse Nancy 1954.
- P. Le. R. MALHERBE - Fuel 1951 30 97.
- M. MOUTACH - Thèse Nancy 1957.
- ODENING - Industrial Carbon and Graphite Conference London 1957.
- E.E. PETERSEN, C.C. WRIGHT - Ind. Eng. Chem. 1955 47 1624, Ibid. 1629. Ibid. 1630.
- C. PIERCE - J. phys. Chem. 1953 57 149-153.
- M.H. POLLEY, W.D. SCHAEFFER, W.R. SMITH - 122e Meeting Amer. Chem. Soc. Atlantic City N.J. 1946.

J. SERPINET - Thèse Nancy 1956.

P. SOUNY - Thèse Nancy 1955.

SPALARIS - International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy 1955.

STRICKLAND-CONSTABLE - Trans. Faraday Soc. 1950 43 769-778, J. Chim. Phys. 1950 47 322.

P.L. WALKER, R.J. FORESTI, C.C. WRIGHT - Ind. Eng. Chem. 1953 45 1703-1710.

P.L. WALKER, RUSINKO - J. phys. Chem. 1955 59 241-244. Ibid. 59 245-249.

P.L. WALKER, J.R. et C.C. WRIGHT - Ind. Eng. Chem. 1953 45 1715-1721.

.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Avant-propos	5
Introduction	7
<u>Première partie</u>	
<u>ESSAIS A LA THERMOBALANCE</u>	9
<u>Chapitre 1</u> - Essais de détermination des seuils de réaction avec l'air	11
<u>Chapitre 2</u> - Essais de seuil d'oxydation par CO ₂	13
<u>Chapitre 3</u> - Oxydation rapide par CO ₂ des graphites 6956 et 8196	15
<u>Deuxième partie</u>	
<u>ESSAIS DE SEUIL EN APPAREIL FERME</u>	23
<u>Chapitre 1</u> - Détermination de seuils de réaction avec l'air	25
<u>Chapitre 2</u> - Essais de seuil de réaction avec le gaz carbonique	29
<u>Troisième partie</u>	
<u>ESSAIS D'USURE PAR LE GAZ CARBONIQUE ET L'AIR</u>	31
<u>Chapitre 1</u> - Généralités	31
<u>Chapitre 2</u> - Essais d'oxydation à 800° des différents graphites par le gaz carbonique	33
<u>Chapitre 3</u> - Essais d'oxydation à 525° des différents graphites dans l'air	41
<u>Chapitre 4</u> - Etude de l'effet catalytique des cendres sur les vitesses de réaction du graphite	43
<u>Quatrième partie</u>	
<u>MESURE DES AIRES B.E.T. ET DES REPARTITIONS DE PORES</u>	49
<u>Chapitre 1</u> - Généralités sur les aires B.E.T.	49
<u>Chapitre 2</u> - Evolution des aires B.E.T. au cours des essais de carboxyréactivité et d'oxyréactivité	53
<u>Chapitre 3</u> - Calcul de répartition des pores	61
<u>Conclusion</u>	73
<u>Bibliographie</u>	75

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

SUR LA PREPARATION ET LES APPLICATIONS DES COMPOSES ORGANO-ALUMINIQUES

Vu et approuvé :

Nancy le :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
E. URION

Vu

et permis d'imprimer :

Nancy le

Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université
G. MAYER

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 242 — 1961

